# Chemie: organischer Teil

Joseph Klein

**Gewerbewesen** von Werner Sombart, Professor an d. Universität Breslau. I. II. Nr. 203. 204.

**Gletscherkunde** von Dr. Fritz Machaček in Wien. Mit 5 Abbild. im Text und 11 Tafeln. Nr. 154.

**Götter- und Heldensage, Griechische und römische,** von Dr. Herm. Steuding, Professor am Kgl. Gymnasium in Wurzen. Nr. 27.

— siehe auch: Heldensage. — Mythologie.

**Gottfried von Straßburg.** Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Grammatik, Deutsche,** und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Lyon in Dresden. Nr. 20.

— **Griechische, I:** Formenlehre von Dr. Hans Meltzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.

— — II: Bedeutungslehre und Syntax von Dr. Hans Meltzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn Nr. 118.

— **Lateinische.** Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Professor Dr. W. Votsch in Magdeburg. Nr. 82.

— **Mittelhochdeutsche.** Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Prof. a. d. Universität Rostock. Nr. 1.

— **Russische,** von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 66.

— — siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.

**Handelskorrespondenz, Deutsche,** von Prof. Th. de Beaux, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 182.

— **Englische,** von E. E. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Edward VII Grammar School in King's Lynn. Nr. 237.

— **Französische,** von Professor Th. de Beaux, Oberlehrer a. d. Öffentlichen Handelslehranstalt u. Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 183.

— **Italienische,** von Professor Alberto de Beaux, Oberlehrer am Kgl. Institut S. S. Annunziata in Florenz. Nr. 219.

**Handelspolitik, Auswärtige,** von Dr. Heinr. Sieveking, Prof. an der Universität Marburg. Nr. 245.

**Harmonielehre** von A. Halm. Mit vielen Notenbeilagen. Nr. 120.

**Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Straßburg.** Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Professor am Königlichen Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

**Hauptliteraturen, Die, d. Orients** v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. a. d. Universität Wien. I. II. Nr. 162. 163.

**Heldensage, Die deutsche,** von Dr. Otto Luitpold Jiriczek, Prof. an der Universität Münster. Nr. 32.

— siehe auch: Götter- und Heldensage. — Mythologie.

**Herder, Der Cid.** Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Herausgegeb. u. erläutert von Prof. Dr. Ernst Naumann in Berlin. Nr. 36.

**Hutten.** Hans Sachs und Johann Fischart nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt u. erläut. von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

**Industrie, Anorganische Chemische** v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. I.: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.

— — II.: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.

— — III.: Anorganische Chemische Präparate. Mit 6 Tafeln. Nr. 207.

— **der Silikate, der künstl. Bausteine und des Mörtels.** I.: Glas- und keramische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Tafeln. Nr. 233.

— — II.: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.

**Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 89 Figuren. Nr. 88.

— Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung von Dr. Friedrich Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 50 Figuren. Nr. 147.

**Kartenkunde**, geschichtlich dargestellt von E. Gelcich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Lussinpiccolo und F. Sauter, Professor am Realgymnasium in Ulm, neu bearbeitet von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbildungen. Nr. 30.

**Kirchenlied.** Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Professor G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

**Klimalehre** von Professor Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Tafeln und 2 Figuren. Nr. 114.

**Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Professor der Geschichte an der Universität Berlin. Nr. 156.

**Kompositionslehre.** Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.

**Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten,** von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbildungen und 1 Tafel. Nr. 18.

**Kristallographie** von Dr. W. Bruhns, Professor an der Universität Straßburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.

**Kudrun und Dietrichepen.** Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.

— — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

**Kultur, Die, der Renaissance.** Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert F. Arnold, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 189.

**Kulturgeschichte, Deutsche,** von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.

**Künste, Die graphischen,** von Carl Kampmann, Fachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 3 Beilagen und 40 Abbildungen. Nr. 75.

**Kurzschrift** siehe: Stenographie.

**Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textkärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinteilung. Nr. 62.

— **der außereuropäischen Erdteile** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textkärtchen und Profilen. Nr. 63.

Fortsetzung auf der 8 Vorsatzseite!

Sammlung Göschen



# Chemie

## Organischer Teil

von

Dr. Jos. Klein
in Mannheim

Dritte, verbesserte Auflage



Leipzig
G. J. Göschen'sche Verlagshandlung
1905

## Empfehlenswerte Literatur.

A. F. Holleman. Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig.
Ira Remsen. Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Deutsche Ausgabe. Tübingen.
A. Bernthsen. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig.



Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

# Inhalt.



## Verbindungen mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome. Aliphatische Verbindungen.

## Anhang.

**Definition der organischen Chemie.** Unter organischer Chemie versteht man nicht mehr wie früher die Chemie der Pflanzen- und Tiersubstanzen, sondern die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Daß es keinen durchgreifenden Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen gibt, geht daraus hervor, daß rein organische Verbindungen aus rein anorganischen gebildet werden können, z. B. der Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak. Aus Zweckmäßigkeitsgründen behält man aber die Einteilung in anorganische und organische Verbindungen bei; aus Gründen der Gewohnheit und der Zweckmäßigkeit werden gewisse Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenoxyd, Kohlensäure u. a. stets unter den organischen Verbindungen abgehandelt.

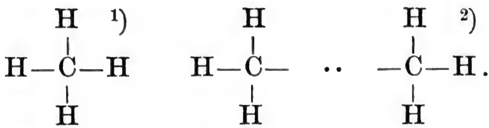
**Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen.** Die Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen hat ihren Grund in der Eigenartigkeit des Kohlenstoffs, dessen Atome in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, sich miteinander unter Verbrauch eines Teiles ihrer Wertigkeiten zu vereinigen, so daß von der Gesamtwertigkeit der Kohlenstoffatome (vgl. später) ein Teil zur Bindung anderer Elemente übrig bleibt.

**Wertigkeit des Kohlenstoffatoms.** Sieht man von der Formel des Kohlenoxyds $CO$ ab, so findet man bei den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom, erkannt haben, stets vier Atome eines ein- oder zwei

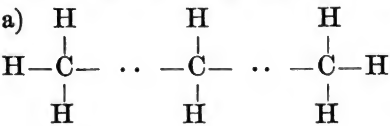
Atome eines zweiwertigen Elements bindet, daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dieses führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vierwertig ist.

**Art der Atomverkettung des Kohlenstoffs.** Die Art der Atomverkettung der Kohlenstoffatome ist entweder eine kettenförmige oder eine ringförmige; neben einem Kohlenstoffring kann in demselben Molekül auch die kettenförmige Anordnung sich vorfinden.

Der einfachste Fall der Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist der, daß eine Verwandtschaftseinheit (Valenz) des einen Atoms mit einer des andern gebunden wird. Von den 2 × 4 Verwandtschaftseinheiten (Valenzen) der zwei Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin sechs Verwandtschaftseinheiten übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können:



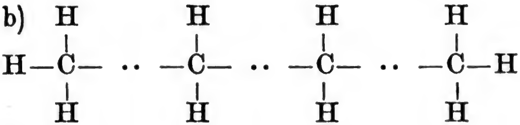
Treten 3, 4, 5 2c. Kohlenstoffatome zusammen, so ergeben sich für rein kettenförmige Struktur z. B. bei den Wasserstoffverbindungen die Formeln:

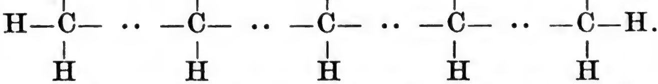
a) 

---

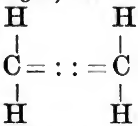
1) Ein mit Wasserstoffatomen gesättigtes Kohlenstoffatom.

2) Zwei mit sechs Wasserstoffatomen gesättigte Kohlenstoffatome.

b)


c)


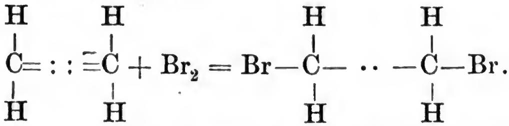
Außer in der genannten Art können zwei Kohlenstoffatome sich untereinander auch mit je zwei oder drei Verwandtschaftseinheiten (sozusagen doppelten oder dreifachen Bindungen) vereinigen:

a)


b)


Schließlich kann in ein und derselben chemischen Verbindung doppelte oder dreifache Bindung wiederholt oder doppelte oder dreifache Bindung neben einfacher enthalten sein.

Die nur einfache Kohlenstoffbindungen enthaltenden Verbindungen heißen *gesättigte*, alle übrigen *ungesättigte*; letztere gehen häufig sehr leicht durch Lösen der mehrfachen Bindung in erstere über, wenn sie mit gewissen Substanzen (Wasserstoff, Halogenen) in Berührung kommen, die sie addieren können:



Bei jeder mehr als zwei Kohlenstoffatome enthaltenden kettenförmigen Verbindung werden zwei Kohlenstoffatome als *endständige* von den übrigen Kohlenstoffatomen als

mittelständigen unterschieden. Die Verbindungen werden ferner auch einfacher anstatt in der obigen viel Raum einnehmenden Art so geschrieben, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung durch Punkte oder Striche ausgedrückt wird und die mit den einzelnen Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente unmittelbar neben den Kohlenstoff geschrieben werden:

a) $CH_3-CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_3$.
b) $CH_3-CH_2-CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
c) $CH_2=CH_2$ oder $CH_2 : CH_2$ [1]).
d) $CH \equiv CH$ oder $CH \vdots CH$.

Bei einfacher kettenförmiger Bindung besitzen die endständigen Kohlenstoffatome je drei (zusammen also sechs) disponible Wertigkeiten, die mittelständigen aber nur je zwei. Bezeichnet man nun die Anzahl der Kohlenstoffatome mit n, so ist die Anzahl der mittelständigen Kohlenstoffatome $n-2$. Die Anzahl der disponiblen Wertigkeiten beträgt demnach in einer solchen Verbindung $6+(n-2)\times 2 = 6+2n-4 = 2n+2$. Durch ähnliche Überlegung ergibt sich für die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit nur einer doppelten Bindung die disponible Gesamtwertigkeit zu $2n$, für die mit nur einer dreifachen Bindung zu $2n-2$. — Über ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome vgl. später.

**Notwendiger Schluß aus der Lehre von der Atomverkettung.** Sobald in einer mehr als zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung außer Wasserstoff noch ein anderes Element (z. B. Cl, Br, J) enthalten ist, werden die Verhältnisse ein wenig verändert bezüglich der Verteilung des Wasserstoffs und des andern Elementes auf die Kohlenstoffatome; es ist nämlich nicht gleichgültig, an welchem Kohlenstoffatom das andere Element gebunden ist:

---

[1]) Formeln in der Art $H_3C \cdot CH_3$ statt $CH_3 \cdot CH_3$ oder $H_2C : CH_2$ statt $CH_2 : CH_2$ usw. hängen von dem Belieben des Schreibenden ab.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ist verschieden von $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$, während die Formel $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_3$ vollständig identisch mit der Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ist, da die beiden endständigen Gruppen ($CH_3$ und $CH_2Cl$) stets in derselben Beziehung zur mittelständigen Gruppe ($CH_2$) sich befinden.

Bei den ungesättigten Verbindungen kann sich das Verhältnis noch mehr ändern:
$CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$ ist verschieden von $CH_2 : CCl \cdot CH_3$ und verschieden von $CHCl : CH \cdot CH_3$.

Was von den Elementen neben Wasserstoff gesagt worden ist, gilt auch von den Elementgruppen (den sogenannten Radikalen, vgl. später): OH, SH, $CH_3$. Nehmen wir nun gerade die letzte Gruppe, welche wir bei den Kohlenwasserstoffen von rein kettenförmiger Struktur als endständige Gruppe kennen gelernt haben, zum Vergleich mit den obigen Chlorverbindungen, so sehen wir, daß durch Eintritt dieser Gruppe in einen mehr als drei Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff mehrere Formen hervorgehen können, je nachdem die Gruppe an ein endständiges oder mittelständiges Kohlenstoffatom herantritt. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist verschieden von $CH_3 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_3$ [1]).

Für den Kohlenwasserstoff $C_5H_{12}$ ergibt sich die Möglichkeit einer geradlinigen und zweier verzweigter Kettenformeln:

a) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

b) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3.}{|}}{CH} \cdot CH_3$.

---

[1]) Für solche Verbindungen schreibt man auch häufig $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$ (vgl. folgende Seite) usw.

c) $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$ [1]).

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_3 \\ \diagup \; \diagdown \\ CH_3 \; CH_3 \end{array}$$

Allgemein ausgedrückt sehen wir, daß *bei gleicher prozentiger Zusammensetzung Verbindungen von verschiedenem chemischen (und auch physikalischen) Charakter existieren können*.

**Isomerie, Metamerie, Polymerie.** Verbindungen von der im vorigen Satze ausgesprochenen Eigenschaft nennt man isomere Verbindungen. Die erwähnten Fälle von Isomerie fallen aber unter den Begriff der *Isomerie im engeren Sinne*. Denn der Name Isomerie ist im besonderen noch auszudehnen:

2. auf die Fälle, wo bei gleicher prozentiger Zusammensetzung die Molekulargröße eine verschiedene (multiple) ist. Solche Isomerie wird als *Polymerie* von der andern unterschieden. Die betreffenden Verbindungen sind darum *polymer*, z. B.

a) Formaldehyd $CH_2O$, Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_6O_3$ und Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$;

b) Äthylen $C_2H_4$ und Butylen $C_4H_8$;

3. auf alle Fälle, wo bei gleicher prozentiger Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht die chemischen und physikalischen Verschiedenheiten durch das Vorkommen mehrerer Kohlenstoffreste bedingt werden, welche durch Atome *anderer Elemente* (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) zusammengehalten werden. Hier wird die Isomerie als *Metamerie* bezeichnet, z. B.

a) von der allgemeinen Formel $C_3H_9N$ existieren folgende metamere Verbindungen:

---

[1]) Vgl. Anmerkung auf voriger Seite.

$C_3H_7 \cdot NH_2$ Propylamin,

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > NH$ Äthylmethylamin,

$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 - N \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$ Trimethylamin;

b) von der allgemeinen Formel $C_4H_8O_2$ existieren

$C_4H_7O \cdot OH$ Buttersäure,

$\begin{matrix} C_3H_5O \\ CH_3 \end{matrix} > O$ Methylpropionat,

$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$ Äthylacetat,

$\begin{matrix} CHO \\ C_3H_7 \end{matrix} > O$ Propylformiat[1]).

**Geometrische Isomerie, Tautomerie, Desmotropie.** Gewisse organische Verbindungen zeigen bei gleicher prozentiger Zusammensetzung, gleicher Molekulargröße und anscheinend gleicher Konstitution eine entweder in ihren physikalischen Eigenschaften oder in ihrem chemischen Verhalten hervortretende Verschiedenheit. Es wird dieses durch die räumliche Atomgruppierung zufolge der Natur des Kohlenstoffs und Stickstoffs hervorgerufen. (Vgl. Stereochemie.)

Verschiedene Verbindungen verhalten sich bei den Reaktionen, als ob man ihnen unter Umständen auch eine andere Formel geben könne, z. B. als ob die Blausäure die Formel $HC{\equiv}N$ oder $HN{=}C$: (vgl. Cyanverbindungen), die Cyansäure die Formel HOCN oder HNCO hätten. Man sagt, beide Formeln sind tautomer. Für das Wort Tautomerie wird sehr oft das Wort Desmotropie angewendet, so sagt man z. B. von einer obiges Verhalten zeigenden Verbindung, daß sie in zwei desmotropen Zuständen existiere.

---

1) Auf die Atomverkettung soll hier nicht Rücksicht genommen sein.

**Rationelle und empirische Formeln.** Eine Formel, welche lediglich die Molekulargröße einer Verbindung, also die Anzahl der das Molekül zusammensetzenden Elemente angibt, z. B. $C_2H_6O$, $C_2H_4O_2$, wird empirische Formel genannt. Wird aber gleichzeitig auf die chemische Umsetzung Rücksicht genommen, so heißt die Formel eine rationelle, z. B. $C_2H_5 \cdot OH$, $C_2H_3O \cdot OH$, $C_2H_4(COOH)_2$; in diesen Formeln ist nämlich angegeben, daß in den Verbindungen $C_2H_5 \cdot OH$, $C_2H_3O \cdot OH$ ein vertretbares Wasserstoffatom (das der OH · Gruppe) vorhanden, bzw. daß die Verbindung $C_2H_4(COOH)_2$ eine zweibasische Säure ist. Werden die rationellen Formeln aber noch weiter zerlegt, so daß die Lagerung der einzelnen Atome ersichtlich gemacht wird, so nennt man die Formel eine Strukturformel (Konstitutionsformel), z. B.

$$CH_3 \cdot COOH \text{ oder } CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix},$$

$$CH_3 \cdot CH_2OH, CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH,$$

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} CH_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ | \\ CH_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}.$$

**Substitution.** Werden in den Stammsubstanzen (Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren 2c.) Wasserstoffatome durch einwertige Elemente oder Atomgruppen ($CH_3$, OH 2c.) vertreten, so nennt man dieses Substitution. Das Produkt derselben heißt Substitutionsprodukt, das vertretende Element oder die vertretende Atomgruppe Substituent:

a) $CH_2Cl \cdot COOH$ Monochloressigsäure
   $CHCl_2 \cdot COOH$ Dichloressigsäure
   $CCl_3 \cdot COOH$ Trichloressigsäure
b) $CH_2NH_2 \cdot COOH$ Amidoessigsäure

} sind Substitutionsprodukte der Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$.

c) $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ Milchsäure ist ein Substitutionsprodukt der Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Eigentlich fallen darum auch die Äther und Säureester (vgl. diese) unter den Begriff der Substitutionsprodukte, da sie auch durch Vertretung eines (Hydroxyl-) Wasserstoffatoms der Stammsubstanz (des Alkohols bzw. der Säure) durch einen organischen Rest hervorgegangen sind. Gewöhnlich ist aber mit dem Begriff der Substitution die Vorstellung verbunden, daß die Vertretung eines an einem Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms erfolgt ist. Betrachtet man die Strukturformeln der zu einer homologen Reihe gehörigen Verbindungen (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure s. u.), so sieht man, daß jedes höhere Homologe aus dem niedrigen eigentlich durch Substitution hervorgegangen ist.

**Gesetz der paaren Atomzahlen.** In jeder organischen Verbindung ist die Summe der ungeradwertigen Elemente stets eine gerade Zahl. Verbindungen von der Formel $C_4H_7O$, $C_2H_3O_2$ sind also nicht existenzfähig.

**Homologie chemischer Verbindungen.** Verbindungen, welche sich um den Mehr- oder Mindergehalt von einem Kohlenstoff- + zwei Wasserstoffatomen (des $CH_2$-Restes) unterscheiden, nennt man homolog. Dabei ist aber vollständige Analogie der chemischen Eigenschaften vorausgesetzt.

| Homolog sind: | Nicht homolog sind: |
|---|---|
| $CH_2O_2$ Ameisensäure, | $CH_2O_2$ Ameisensäure, |
| $C_2H_4O_2$ Essigsäure, | $CHO \cdot OCH_3$ Ameisensäuremethyläther. |
| $C_3H_6O_2$ Propionsäure. | |

Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gleichen sich in ihren chemischen Eigenschaften vollkommen, während Ameisensäure und Ameisensäuremethyläther, deren empirische Formeln sich gleichfalls um den Rest $CH_2$ unterscheiden, keine chemische Ähnlichkeit besitzen, wie dieses schon die Namen be-

sagen. Solche zusammengehörige Verbindungen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, von denen immer eine vorhergehende sich von der nachfolgenden um die Differenz $CH_2$ unterscheidet, bilden eine homologe Reihe. Homologe Verbindungen zeigen auch in ihren physikalischen Eigenschaften Zusammengehörigkeit, die um so deutlicher hervortritt, je weniger entfernt die betreffenden Verbindungen in der homologen Reihe anzutreffen sind. Siedepunktregelmäßigkeiten sind namentlich charakteristisch (vgl. Grenzkohlenwasserstoffe usw.).

**Radikale.** Die bei gewissen chemischen Reaktionen unverändert bleibenden Reste bezeichnet man als Radikale. Es hängt aber wesentlich von der Reaktion ab, wie der Begriff des Radikals anzuwenden ist; denn ein und dieselbe Verbindung kann verschiedene Radikale enthalten, je nachdem die Betrachtung angestellt wird. Die Radikale werden nach ihrer Wertigkeit (einwertige, zweiwertige usw.) unterschieden.

Beispiele: 1. Bei der Einwirkung des Natriums auf Äthylalkohol resultiert Natriumalkoholat $C_2H_5ONa$. Durch Einwirkung des Jodphosphors ($P + J$) auf Alkohol wird Äthyljodid $C_2H_5J$ gebildet. Nach der ersten Reaktion enthält Äthylalkohol das Radikal $C_2H_5O$ (Oxäthyl) und Wasserstoff, nach der zweiten Reaktion das Radikal $C_2H_5$ (Äthyl) neben $OH$ (Hydroxyl).

2. Äthylalkohol $C_2H_5OH$ enthält das einwertige Radikal $C_2H_5$, Äthylenalkohol $C_2H_4(OH)_2$ enthält das zweiwertige Radikal $C_2H_4$, Glyzerin $C_2H_5(OH)_3$ enthält das dreiwertige Radikal $C_3H_5$.

Je nach der Art der Betrachtung können auch in ein und derselben Verbindung verschiedenartige Radikale angenommen werden. Der Begriff des Radikals im allgemeinen ist also ein unbeschränkter und willkürlicher, z. B. Glyzerin $C_3H_5(OH)_3$ enthält das dreiwertige Radikal $C_3H_5$,

das zweiwertige Radikal $C_3H_5(OH)$ und das einwertige Radikal $C_3H_5(OH)_2$.

Da der Begriff des Radikals ein hypothetischer ist, so ist von vornherein die Frage ausgeschlossen, ob die Radikale im freien Zustande auftreten können. Die Radikale sind fast stets mit solchen Namen belegt, daß die Beziehung zu den Stammsubstanzen zu erkennen ist, z. B. $CH_3$ Methyl, $CH_2$ Methylen, CH Methin in ihrer Beziehung zur Stammsubstanz $CH_4$ Methan. Durch Benützung der Radikale wird die Namenbildung wesentlich vereinfacht, z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ = Acetamid ($CH_3 \cdot CO$ = Acetyl) anstatt mit der längern Bezeichnung „Amid der Essigäure“.

**Bedeutung der Strukturformeln für die Definition.** Obgleich die Strukturtheorie in sehr vielen Fällen die Beziehung (Lagerung) der das Molekül aufbauenden Atome zueinander in eleganter Form versinnbildlicht, indem sie allen chemischen Eigenschaften Rechnung zu tragen sucht, so darf man eine chemische Verbindung unmittelbar durch Benützung der Strukturformel verständlich zu machen bzw. zu definieren nicht versuchen. Die chemischen Verbindungen charakterisieren sich wie alles Materielle zunächst nur durch ihre Bestandteile und ihre Eigenschaften. Es ist daran festzuhalten, daß die Strukturformel nur der einfachste Ausdruck für die Eigenschaft einer Verbindung ist. Es ist also z. B. nicht richtig, zu sagen: „eine Säure ist eine Verbindung, welche die Gruppe COOH enthält“, sondern „eine Verbindung, welche die Eigenschaft besitzt ....“ (vgl. später).

# Verbindungen mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome.

(Aliphatische Verbindungen[1]).)

## Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder Paraffinreihe. (Methankohlenwasserstoffe. Grenzkohlenwasserstoffe.)

Diese Kohlenwasserstoffe haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}$, wo n die Anzahl der Kohlenstoffatome angibt (vgl. früher); in ihnen sind die Kohlenstoffatome mit nur je einer Verwandtschaftseinheit verbunden (darum die Bezeichnung Grenzkohlenwasserstoffe). Der Name Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (oder auch kurzweg Paraffine) bedeutet die geringe Reaktionsfähigkeit derselben, indem sie bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure, Chromsäure und andere kräftig wirkende Agentien nicht angegriffen werden (parum affinis, wenig verwandt). Die Namen Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und Methankohlenwasserstoffe entsprechen der Ableitung von dem Hauptrepräsentanten der Reihe, dem Methan oder Sumpfgas $CH_4$. Nach den Darlegungen über die Atomverkettung tritt Isomerie unter den hierzu gehörigen Kohlenwasserstoffen vom vierten Gliede an ein, so daß sich folgende Zusammenstellung ergibt:

$CH_4$ Methan, $C_2H_6$ Äthan, $C_3H_8$ Propan in nur je einer Form;

$C_4H_{10}$ Butan in zwei isomeren Formen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \text{ normales Butan und } CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

Isobutan (Trimethylmethan, Methylpropan);

---

[1]) *ἄλειφαρ*, Fett, weil die sich von den Kohlenwasserstoffen ableitenden einbasischen Säuren zum Teil in den Fetten vorkommen.

$C_5H_{12}$ Pentan in drei isomeren Formen:
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ normales Pentan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}/CH_3\\ \backslash CH_3\end{matrix}$ Dimethyläthylmethan und $CH_3\cdot C\begin{matrix}/CH_3\\ -CH_3\\ \backslash CH_3\end{matrix}$ Tetramethylmethan;
$C_6H_{14}$ Hexan in fünf isomeren Formen;
$C_7H_{16}$ Heptan in neun isomeren Formen.

Je größer der Kohlenstoffgehalt ist, um so größer ist also auch die mögliche Anzahl der Isomeren. So sind für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{26}$ 354 und für den Kohlenwasserstoff $C_{35}H_{72}$ über 4 Milliarden Isomere berechnet worden. Den Namen Trimethylmethan usw. für die Isomeren liegt die Betrachtung zugrunde, daß sich alle Kohlenwasserstoffe der Reihe aus dem nächst niedrigen homologen Gliede (also $C_7H_{16}$ aus $C_6H_{14}$; $C_6H_{14}$ aus $C_5H_{12}$; $C_5H_{12}$ aus $C_4H_{10}$) und darum schließlich aus dem Methan aufbauen lassen, daß also Heptan nichts anderes als Methylhexan, Hexan nichts anderes als Methylpentan, Pentan nichts anderes als Methylbutan und so jeder Kohlenwasserstoff nichts anderes als ein alkyliertes Methan ist, d. h. ein Metham, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Methyl $CH_3$, Äthyl $C_2H_5$ oder andere Alkoholradikale (Alkyle) ersetzt sind. Die Reste, welche nach Abzug eines Wasserstoffatoms von der Formel eines Methankohlenwasserstoffs übrig bleiben, werden nämlich Alkoholradikale oder Alkyle genannt. (Vgl. Alkohole.)

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe finden sich fertig gebildet im Petroleum; sie entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes, der Braunkohle, Steinkohle usw. und sind daher im Leuchtgas enthalten.

Die Kohlenwasserstoffe entstehen künstlich nach drei verschiedenen Prinzipien, welche man auch bei den meisten Darstellungsmethoden organischer Verbindungen erkennen kann:

a) aus Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt,

b) aus Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt durch Kohlenstoffanlagerung und

c) aus Verbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt durch Kohlenstoffabspaltung.

Nach dem Prinzip a entstehen die Kohlenwasserstoffe:

1. durch Reduktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch nascierenden Wasserstoff (vgl. Anorg. Chemie) oder Jodwasserstoff:

$$C_2H_4 \text{ (Äthylen)} + H_2 = C_2H_6 \text{ (Äthan)},$$
$$C_2H_4 + 2HJ = C_2H_6 + J_2;$$

2. durch Reduktion der Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe (d. i. der Alkylhaloide) durch nascierenden Wasserstoff oder Jodwasserstoff:

$$C_2H_5Cl \text{ (Äthylchlorid)} + H_2 = C_2H_6 + HCl.$$

Da die Alkylhaloide leicht aus den betreffenden Alkoholen erhalten werden können (z. B. $C_2H_5Cl$ aus $C_2H_5OH$), so ist diese Darstellungsmethode eine indirekte aus den Alkoholen, deren Stammsubstanzen jene Kohlenwasserstoffe sind (z. B. $C_2H_6$ aus $C_2H_5OH$).

Nach dem Prinzip b werden die Kohlenwasserstoffe gebildet:

1. durch Einwirkung von Metallen (speziell Natrium) auf zwei Alkylhaloide, wobei jedem Alkylhaloid das Halogen entzogen wird und sich die beiden Alkylreste vereinigen:

$$2\,C_2H_5J \text{ (Äthyljodid)} + 2\,Na = (C_2H_5)_2 \text{ (d. i. } C_4H_{10} \text{ Butan)} + 2\,NaJ;$$

2. durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Metall-

verbindungen (speziell Zinkverbindungen) der Alkoholradikale (d. i. der Alkyle):

$$2\,CH_3J + Zn(CH_3)_2\ [\text{Zinkmethyl}] = 2\,CH_3 \cdot CH_3\ (\text{Äthan}) + ZnJ_2\,.$$

Diese zweite Bildungsweise steht der ersten sehr nahe.

Nach dem Prinzip c entstehen die Kohlenwasserstoffe durch Destillation eines trockenen Gemenges der Salze der ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Fettsäuren mit Ätznatron oder Natronkalk:

$$CH_3 \cdot COONa\ (\text{essigsaures Natrium}) + NaOH = CH_4\ (\text{Methan}) + Na_2CO_3\,.$$

Als eine besondere Bildungsart der Kohlenwasserstoffe, bei welcher sowohl Kohlenstoffabspaltung wie Kohlenstoffanlagerung stattfindet, ist die elektrolytische Zersetzung der wässerigen Lösung der Alkalisalze der Fettsäuren hier noch zu erwähnen. Am negativen Pole scheidet sich das Alkalimetall aus, welches wieder zersetzend auf das Wasser wirkt. Am positiven Pole erfolgt die Ausscheidung der Kohlenwasserstoffe und der auftretenden Kohlensäure:

$$2\,CH_3 \cdot COOK\ (\text{essigsaures Kalium}) + H_2O = CH_3 \cdot CH_3\ (\text{Äthan}) + 2\,CO_2 + 2\,KOH\ \ (\text{bzw. Bildung von } K_2CO_3).$$

Diese Reaktion hat ein historisches Interesse, weil sie zeigt, daß die einwertigen Radikale (Methyl usw.) sich entsprechend der zu erwartenden Zersetzung: $CH_3 \cdot COOK = CH_3 + CO_2 + K$ nicht im freien Zustande isolieren lassen.

Außer den obigen Bildungsweisen gibt es noch einige speziellere, die nicht erwähnt werden sollen.

Die niederen Glieder sind gasförmig (Methan, Äthan, Propan, Butan), die mittleren flüssig, die höheren fest (Paraffin). Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt das spezifische Gewicht und der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe

und zwar der letztere mitunter für jedes kohlenstoffreichere Glied um einen annähernd konstanten Wert. So liegen die Siedepunkte von Pentan, Hexan, Heptan und Oktan um jedesmal fast 30° auseinander. Auch haben die normalen Kohlenwasserstoffe (d. h. diejenigen mit nicht verzweigter Kohlenstoffkette) einen höheren Siedepunkt als die isomeren. Kohlenwasserstoffe von der Art des Tetramethylmethans (s. S. 17.), die sog. quaternären Kohlenwasserstoffe, haben den niedrigsten Siedepunkt unter den betreffenden Isomeren.

Über das chemische Verhalten der Methankohlenwasserstoffe vgl. teils oben, teils bei den Halogensubstitutionsprodukten derselben.

Die wichtigsten Methankohlenwasserstoffe sind die natürlich vorkommenden, speziell die Kohlenwasserstoffe des Erdöls (Petroleums).

Methan $CH_4$, ein farbloses, geruchloses, verdichtbares Gas, entsteht bei der langsamen Zersetzung organischer Substanzen bei Luftabschluß. Es ist darum auch ein Verwesungsgas und tritt als solches in Sümpfen (als Sumpfgas) und in Kohlengruben (als Grubengas) auf. In den Petroleumdistrikten entströmt es an manchen Stellen und in beträchtlicher Quantität dem Erdboden, z. B. bei Baku im Kaukasus, wo es die Bedingung der „heiligen Feuer“ ist. Auch im Leuchtgas ist Methan enthalten. Es brennt mit schwach leuchtender Flamme und bildet mit Luft ein explodierbares Gemenge, die sogen. schlagenden Wetter, wie ein solches in Kohlengruben zustande gekommenes Gemenge genannt wird: $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$. — Das Methan wird durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit Ätznatron oder Natronkalk (vgl. früher) dargestellt. Auf rein anorganischem Wege wird es durch Überleiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer: $CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S$ sowie

durch Einwirkung von Wasser auf gewisse Karbide (s. Anorg. Chemie), namentlich auf Aluminium- und Berylliumkarbid erhalten.

Erdöl, Petroleum (Naphtha, Mineralöl) wird die brennbare Flüssigkeit genannt, welche in den verschiedensten „Petroleumgebieten", namentlich in Amerika und im Kaukasus, aber auch in Deutschland, Italien usw. als Naturprodukt gewonnen wird. Über die Entstehung des Erdöls herrschen zwei Ansichten. Nach Engler ist das Erdöl animalischen Ursprungs und entstammt der marinen Fauna. Nach Mendelejeff soll sich Erdöl bilden, wenn Wasser durch Klüfte und Risse der Erdrinde nach dem glühenden Erdkern dringt und hier auf Metallkohlenstoffverbindungen, also auf Karbide stößt. Tatsächlich sind wenigstens sehr viele der Erdölkohlenwasserstoffe durch Zersetzung von Karbiden und ein dem Erdöl ähnliches Gemisch, speziell durch Zersetzung des Urankarbids erhalten worden.

Jedes Erdöl besteht aus einer ganzen Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die auch verschiedenen chemischen Klassen angehören (Methanreihe, Naphthene). Dagegen ist das relative Verhältnis, in dem die Kohlenwasserstoffe im Erdöl auftreten, für die verschiedenen Sorten ganz verschieden. So finden sich in dem amerikanischen (pennsylvanischen) Erdöl vorwiegend Methankohlenwasserstoffe, während in dem kaukasischen Petroleum die sogen. Naphthene (s. Isocyklische Verbindungen), Kohlenwasserstoffe, welche mit den Olefinen (s. d.) isomer sind, vorherrschen. Andere, in geringerer Quantität auftretende Bestandteile des Erdöls sind Terpene, Phenole, aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, sowie schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen.

Zum Zwecke der Verwendung wird das natürliche Erdöl einer umfassenden Raffinierung durch Destillation und chemische und mechanische Reinigung der Destillate (in den Petroleumraffinerien) unterworfen. Im allgemeinen kann man drei Fraktionen bei dem Destillationsprozesse unterscheiden. Die erste

Fraktion (bis 150°) enthält die niedrigst siedenden Bestandteile: Petroleumäther (Gasoline), Benzin (Petroleumbenzin), Ligroin. Als Siedepunkte dieser Substanzen können gelten für Petroleumäther 50—60°, Petroleumbenzin 60—80°, Ligroin 80—120°; es richtet sich dieses aber nach den jeweiligen Bedürfnissen und Fabriken. Auch wird der ganze zwischen 70—120° siedende Anteil des Erdöls mitunter Benzin genannt und dieser Anteil in leichtes, mittleres und schweres Benzin durch Destillation getrennt. Der Petroleumäther enthält wesentlich Pentan und Hexan, das Petroleumbenzin Hexan und Heptan.

Die zweite Fraktion umfaßt die zwischen 150—300° siedenden Anteile, darum also auch das eigentliche Petroleum (Brennpetroleum, Kerosin). Namen wie Kaiseröl usw. für Brennpetroleum haben keine andere Bedeutung als die einer Marke oder gar einer Reklame.

Die dritte Fraktion wird unter Benutzung von Vakuum und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Diese über 300° siedenden Anteile des Erdöls sind die sogenannten Solaröle, Paraffinöle und Schmieröle, aus welchen das mit übergegangene Paraffin durch Abkühlen ausgeschieden wird.

Vaselin und zwar Naturvaselin enthält keine Destillationsprodukte des Erdöls; es wird vielmehr aus dem nach Gewinnung der ersten und zweiten Fraktion verbleibenden Petroleumrückstand durch ein unmittelbares Reinigungsverfahren gewonnen. Kunstvaseline (wie z. B. Unguentum Paraffini) werden durch Verschmelzen von festem Paraffin mit Paraffinöl erhalten und zeigen unter dem Mikroskop Paraffinkristalle.

Alle die erwähnten Produkte werden chemisch durch Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Die erstere zerstört Brandharze, Farb- und Riechstoffe, letztere bindet die Säuren.

Nur zum Teil wird das feste Paraffin als Petroleumprodukt gewonnen. Fertig gebildet findet sich Paraffin nämlich

auch in Erdwachsarten (Ozokerit, Neftigil) vor und entsteht in nicht unerheblicher Menge durch Destillation des Torfs und der Braunkohle, und wird dann aus dem Destillationsprodukt durch Sonderung der Einzelanteile nach Siedepunkt und spez. Gewicht, durch Auskristallisierenlassen aus dem betreffenden Destillationsanteile und durch weitere Reinigung gewonnen. — Das aus dem Ozokerit ohne Destillation durch Reinigung mit Schwefelsäure usw. gewonnene Paraffin führt den Handelsnamen Ceresin. — Auch die festen Paraffine bestehen aus einem Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe.

Von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe sind in dem raffinierten Petroleum enthalten die Glieder Oktan $C_8H_{18}$ bis Heptadekan $C_{17}H_{36}$, in den Weich- und Hartparaffinen die Glieder Oktadekan $C_{18}H_{38}$ bis Oktacosan $C_{28}H_{58}$, in dem Ceresin die Glieder Nonacosan $C_{29}H_{60}$ bis Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$.

Gewisse mehr oder minder gereinigte Anteile des Erdöls und des Braunkohlenteeröls finden als Gasöl zur Ölgasbereitung Anwendung. Blauöl, Rotöl, Gelböl, Grünöl sind Bezeichnungen für derartige Gasöle. — Über festes Petroleum s. Hartspiritus.

## Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen gibt es für zwei Kohlenstoffatome in denselben nur die Möglichkeit einer doppelten und einer dreifachen Bindung unter sich $C:C$ bezw. $C \vdots C$, infolgedessen die Kohlenwasserstoffe der erstern Kategorie die allgemeine Formel $C_nH_{2n}$ und die der letztern die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}$ haben (vergl. früher). Eine andere Möglichkeit der Bindung ist für zwei Kohlenstoffatome in dem Molekül nicht vorhanden. Da es aber Kohlenwasserstoffe von noch geringerem Wasserstoffgehalt gibt, so soll hier zur Erklärung derselben nur das eine erwähnt werden, daß

in denselben doppelte oder dreifache Bindungen wiederholt oder doppelte Bindungen neben dreifachen auftreten, z. B. $CH \vdots C \cdot C \vdots CH$ Diacetylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot C \vdots CH$ Valylen.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind typisch die zu den beiden folgenden Gruppen gehörenden.

## A. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe. (Olefine. Alkylene. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$.)

Der Name Olefine ist abgeleitet von den Eigenschaften des Anfangsgliedes, des Äthylens, welches mit den Halogenen sich direkt zu ölartigen Verbindungen, d. h. solchen Verbindungen vereinigt, welche mit Wasser nicht mischbar sind, und welches darum auch ölbildendes Gas genannt wird. Die obige erste und dritte Bezeichnung läßt die Ableitung vom Äthylen gleichfalls erkennen. Isomerie tritt bei den Olefinen erst vom vierten Gliede, dem Butylen $C_4H_8$, an ein. Die Zahl der Isomeren ist in der Olefinreihe natürlich größer als in der Sumpfgasreihe, da die Isomerie außer durch die Art der Kohlenstoffverzweigung auch durch die verschiedene Stellung der doppelten Bindung bedingt wird. Von dem Butylen $C_4H_8$ sind drei Isomeren bekannt: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ $\alpha$ Butylen, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ $\beta$ Butylen, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! C : CH_2$ Isobutylen. Die Anzahl der Isomeren beim Amylen $C_5H_{10}$ beträgt fünf.

Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe finden sich fertig gebildet in verschiedenen Erdölen und unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes, der Steinkohle usw. Darum sind solche Kohlenwasserstoffe auch im Leuchtgas enthalten.

Die Kohlenwasserstoffe entstehen künstlich nach denselben 3 Prinzipien wie die Paraffine.

Nach dem Prinzip a (aus Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt) werden die Olefine erhalten:

1. durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe, infolgedessen das Halogenatom mit einem Atom Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms in Form von Halogenwasserstoffsäure austritt, welche durch die Lauge gebunden wird: $CH_3 \cdot CH_2\,Br$ (Äthylbromid) $+ KOH = K\,Br + H_2O + CH_2 : CH_2$ (Äthylen);

2. durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die einwertigen (s. d.) Alkohole, wobei zunächst Ätherschwefelsäuren entstehen, die in Schwefelsäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen zerfallen:

$$CH_3 \cdot CH_2\,OH + SO_2{<}{OH \atop OH} \text{(Schwefelsäure)} = CH_3 \cdot CH_2 {HO \atop \cdot\,O}{>}SO_2 \text{ (Äthylschwefelsäure)} + H_2O; \quad CH_3 \cdot CH_2 {HO \atop \cdot\,O}{>}SO_2 = CH_2 : CH_2 + H_2SO_4\,.$$

Nach dem Prinzip b (aus Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt) werden die Olefine gebildet:

1. durch Einwirkung von Metallen (speziell Natrium) auf die Mischungen eines Alkylhaloids mit dem Monohalogensubstitutionsprodukt eines Olefins:
$CH_3J$ (Jodmethyl) $+ CH_2 : CH \cdot CH_2J$ (Allyljodid) $+ 2\,Na = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Butylen) $+ 2\,Na\,J$;

2. durch Einwirkung der Monohalogensubstitutionsprodukte der Olefine auf die Metallverbindungen (speziell Zinkverbindungen) der Alkoholradikale:
$2\,CH_2 : CHBr$ (Monobromäthylen) $+ Zn(C_2H_5)_2 = 2\,CH_2 : CH \cdot C_2H_5$ (Butylen) $+ Zn\,Br_2$.

Nach dem Prinzip c (aus Verbindungen von höherem

Kohlenstoffgehalt) entstehen die Kohlenwasserstoffe durch Elektrolyse der zweibasischen Säuren oder deren Alkalisalze:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} \text{(Bernsteinsäure)} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \text{(Äthylen)} + 2CO_2 + H_2.$$

Diese Reaktion zeigt, daß zweiwertige Radikale (z. B. Äthylen als Radikal der Bernsteinsäure) existenzfähig sein können (aber nicht existensfähig sein müssen, vergl. Radikale).

Außer den obigen Bildungsweisen gibt es noch einige speziellere, die nicht erwähnt werden sollen.

Wie bei den Methankohlenwasserstoffen, so ändert sich auch bei den Olefinen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Aggregatzustand; die niedrigsten Glieder der Reihe sind gasförmige, die höchsten feste Verbindungen. Die Siedepunkte der Olefine liegen in der Regel etwas höher als die der Methankohlenwasserstoffe von demselben Kohlenstoffgehalt.

Durch ihr chemisches Verhalten charakterisieren sich die Olefine in mancherlei Hinsicht und zwar

1. werden sie durch oxydierende Agentien ($KMnO_4$, $CrO_3$) oxydiert, indem am Orte der doppelten Bindung Spaltung eintritt und so zwei neue Verbindungen von niederem Kohlenstoffgehalt entstehen:
$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Butylen) wird zu $CH_2O_2$ (Ameisensäure) und $C_3H_6O_2$ ($= CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ Propionsäure) oxydiert;

2. werden sie von konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Ätherschwefelsäuren, aus denen sie auch entstehen (vergl. oben), absorbiert:

$$CH_2 : CH_2 \text{ (Äthylen)} + SO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \text{(Schwefelsäure)} = CH_3 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ HO \end{matrix} \!\!> SO_2 \text{ (Äthylschwefelsäure)};$$

3. vereinigen sie sich mit den Halogenen, mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit unterchloriger Säure und mit nascierendem Wasserstoff additionell, indem ein Molekül dieser Substanzen aufgenommen wird:

$\alpha$) $CH_2 : CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ (Äthylenchlorid)

$\beta$) $CH_2 : CH \cdot CH_3$ (Propylen) $+ HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ (Isopropyljodid)

$\gamma$) $CH_2 : CH_2 + Cl \cdot OH$ (unterchlorige Säure) $= CH_2Cl \cdot CH_2OH$ (Äthylenchlorhydrin)

$\delta$) $CH_2 : CH_2 + H_2 = CH_3 \cdot CH_3$ (Äthan);

4. polymerisieren sie sich (vgl. Polymerie) unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink und anderen Substanzen. Aus Isoamylen $C_5H_{10}$ entstehen die Polymeren Diisoamylen $C_{10}H_{20}$ und Triisoamylen $C_{15}H_{30}$. Polymerisationsprodukte entstehen auch bei der Darstellung der Olefine, z. B. die Polyäthylene $(C_2H_4)n$.

Die zwei niedrigsten Glieder der Olefinreihe sind das Äthylen $CH_2 : CH_2$ ($= C_2H_4$) und das Propylen $CH_2 : CH \cdot CH_3$ ($= C_3H_6$), woran sich dann die früher erwähnten Butylen und Amylen anschließen. Das Methylen $CH_2$ existiert nicht. Speziell soll nur noch erwähnt werden, daß das Äthylen, ein farbloses, verdichtbares Gas, neben Methan beim Leiten einer Mischung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer entsteht:

$$2\,H_2S + 2\,CS_2 + 12\,Cu = C_2H_4 + 6\,Cu_2S.$$

### B. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. (Kohlenwasserstoffe der Formel $C_nH_{2n-2}$.)

Die Bezeichnung läßt die Ableitung vom Anfangsgliede der Reihe, dem Acetylen, erkennen. Isomerie ist auch in dieser Reihe erst vom vierten Gliede an möglich; über die Anzahl der Isomeren gilt das bei den Olefinen Gesagte.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe finden sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen und sind daher im Leuchtgase enthalten.

Von den Bildungsweisen sind nur zwei zu erwähnen:

1. Die der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Olefine, infolgedessen das Halogenatom mit einem Atom Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms in Form von Halogenwasserstoffsäure austritt, welche durch die Lauge gebunden wird: $CH_2 : CHBr + KOH = CH \vdots CH + KBr + H_2O$. Da die Olefine in ähnlicher Art aus Monohalogensubstitutionsprodukten der Methankohlenwasserstoffe entstehen, so können die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auch aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Methankohlenwasserstoffe, speziell aus den Additionsprodukten der Halogene an die Olefine, durch Einwirkung von 2 Mol. alkoholischer Kalilauge direkt erhalten werden:

$CH_2Br \cdot CH_2Br$ (Äthylenbromid = Dibromäthan) + $2\,KOH = CH \vdots CH + 2\,KBr + 2\,H_2O$.

2. Die Bildung durch Elektrolyse der Alkalisalze ungesättigter Säuren:

$$\begin{matrix} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{matrix} \text{ (Fumarsäure) } = \begin{matrix} CH \\ \||| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

Diese Reaktion entspricht vollkommen der Reaktion zur Bildung von Olefinen.

Die zwei niedrigsten Glieder der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, das Acetylen $CH \vdots CH$ und das Allylen $CH \vdots C \cdot CH_3$, sind Gase; das Crotonylen $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$ ist eine Flüssigkeit.

Durch ihr chemisches Verhalten charakterisieren sich die Kohlenwasserstoffe teilweise analog den Olefinen, teilweise

eigenartig ohne Analogie. Den Olefinen entsprechend addieren die Kohlenwasserstoffe Wasserstoff, Halogenwasserstoff und Halogene und zwar entweder nur ein Molekül dieser Stoffe oder zwei, im erstern Falle eine ungesättigte Verbindung und im andern Falle eine gesättigte gebend:
$CH \vdots CH + Br_2 = CHBr \vdots CHBr$ (Acetylendibromid = Dibromäthylen); $CH \vdots CH + 2\,Br_2 = CHBr_2 \cdot CHBr_2$ (Acetylentetrabromid).

Den Olefinen analog werden die Kohlenwasserstoffe auch von Schwefelsäure absorbiert a und polymerisieren sie sich zu Derivaten des Benzols b:

a) $CH \vdots CH + H_2SO_4 = SO_2\langle^{OH}_{OC_2H_3}$ (Vinylschwefelsäure);

b) $3CH_3 \cdot C \vdots CH$(Allylen) $= C_6H_3(CH_3)_3$(1 Mol. Mesitylen).

Eine den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe eigene, den Olefinen nicht zukommende Eigenschaft ist, daß der Wasserstoff einer CH-Gruppe durch Metalle vertreten werden kann. So entsteht Acetylennatrium $CH \vdots CNa$ und Acetylendinatrium $CNa \vdots CNa$ beim Überleiten von Acetylen über erhitztes Natrium; auch wird aus ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silbersalzlösung die Kupfer- bzw. Silberverbindung des Acetylenkohlenwasserstoffs gefällt (z. B. $CH \vdots C \cdot Cu_2OH$, $CH \vdots C \cdot Ag_2OH$), welche beide im trockenen Zustande beim Erwärmen oder durch Reibung heftig explodieren und aus denen durch Salzsäure die Acetylenkohlenwasserstoffe wieder ausgeschieden werden. — Speziell soll noch erwähnt werden, daß das niedrigste Glied, das Acetylen $CH \vdots CH$, ein farbloses Gas, mit leuchtender Flamme brennt und bei niedriger Temperatur und gleichzeitigem höheren Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbar ist. Unmittelbar aus Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht die Verbindung bei der Erzeugung des elektrischen Flammenbogens aus Kohleneleektroden in

einer Wasserstoffgasatmosphäre; ferner bildet sich Acetylen bei der unvollkommenen Verbrennung des Leuchtgases, daher beim Zurückschlagen der Flamme im Bunsenschen Brenner, beim Erhitzen vieler organischer Verbindungen (Aldehyd, Methan, Äthylen) auf hohe Temperaturen und bei der Einwirkung von Wasser auf gewisse Karbide (s. Anorgan. Chemie), namentlich auf die Karbide der Erdalkalien, von welchen das Calciumkarbid heute ein hervorragender technischer Artikel ist. — Drei Moleküle Acetylen kondensieren sich beim Leiten durch glühende Röhren zu 1 Mol. Benzol: $3\,C_2H_2 = C_6H_6$.

## Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

Nach früher Gesagtem leiten sich die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe von den letzteren durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch ein bzw. mehrere einwertige Elemente oder Radikale ab. Im folgenden soll nun die Systematik beibehalten werden, daß zuerst die Hydroxylsubstitutionsprodukte d. s. die Alkohole, dann die Halogensubstitutionsprodukte, die Amidoverbindungen und schließlich die weniger wichtigen Produkte besprochen werden.

**Alkohole.** Unter Alkoholen im weiteren Sinne des Wortes versteht man alle diejenigen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, mit Säuren unter Austritt von Wasser zu sog. zusammengesetzten Äthern sich zu vereinigen. Aus letzteren können dann durch Aufnahme der Elemente des Wassers (durch den sog. Verseifungsprozeß) die Alkohole wieder erhalten werden. Der Sauerstoff ist in den Alkoholen mit einem Atom Wasserstoff zu Hydroxyl OH verbunden; es ergibt sich dieses daraus, daß durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatom durch ein Atom Chlor ersetzt werden kann. Das mit dem Sauerstoff verbundene Wasserstoffatom besitzt teils die Funktion des basischen Wasserstoffs

einer Säure (vgl. anorg. Chemie), da es z. B. durch Natrium (unter Bildung eines Alkoholats) ersetzt werden kann; teils gleicht es dem Wasserstoff der Oxydhydrate der Metalle, infolgedessen der mit der Hydroxylgruppe verbundene Alkoholrest (Methyl, Äthyl usw.) der Wasserstoffvertreter einer Säure sein kann (vgl. oben). Somit sind die oben erwähnten zusammengesetzten Äther mit den organischen Salzen vergleichbar.

Man unterscheidet die Alkohole sowohl nach ihrer Wertigkeit wie nach dem Grad ihrer Oxydierbarkeit. Für jede in dem Alkohol enthaltene OH-Gruppe gewinnt der Alkohol eine durch die Anzahl dieser OH-Gruppen ausdrückbare Wertigkeit: einwertige, zweiwertige, dreiwertige, vierwertige Alkohole usw. So ist der gewöhnliche Äthylalkohol $C_2H_5OH$ ein einwertiger, das Glyzerin $C_3H_5(OH)_3$ ein dreiwertiger Alkohol. — Nach dem Grad der Oxydierbarkeit unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zwei Oxydationsprodukte, einen Aldehyd und eine Säure (a); die sekundären Alkohole geben bei der Oxydation nur ein Oxydationsprodukt, ein Keton (b), und die tertiären Alkohole lassen sich nicht oxydieren (c). Dieses gilt aber nur für den Fall, daß die Oxydation an demjenigen Kohlenstoffatom erfolgt, an welchem die Hydroxylgruppe haftet. Diese Tatsachen werden in den Formeln dadurch zum Ausdruck gebracht, daß in den primären Alkoholen die Gruppe

$$\cdot C \begin{array}{l} / H \\ - H \\ \backslash OH \end{array}$$

, in den sekundären Alkoholen die Gruppe

$$: C \begin{array}{l} / H \\ \backslash OH \end{array}$$

und in den tertiären Alkoholen die Gruppe

$\vdots\, C - OH$ angenommen wird, welche mit den durch

Punkte angedeuteten Wertigkeiten an Kohlenwasserstoffreste gebunden ist und die im folgenden einfach $CH_2OH$ bzw. $CHOH$ bzw. $COH$ geschrieben wird.

a) $CH_3 - CH_2OH$ (Äthylalkohol) gibt $CH_3 - C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ (Acetaldehyd) und

$CH_3 - C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ (Essigsäure):

b) $CH_3 - CHOH - CH_3$ (Isopropylalkohol) gibt nur $CH_3 - C{=}O - CH_3$ (Aceton);

c) $\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 - COH \\ CH_2 \nearrow \end{matrix}$ (Trimethylcarbinol) läßt sich nicht oxydieren.

Es soll hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß bei einer energischen Oxydation jeder Alkohol eine größere Anzahl von Oxydationsprodukten liefern kann, wenn eine Spaltung der Kohlenstoffbindung eintritt. Von diesen Oxydationsprodukten enthält also jedes weniger Kohlenstoff als der ursprüngliche Alkohol.

An den drei obigen Repräsentanten der Alkohole ist ersichtlich, daß in den primären Alkoholen das die OH-Gruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom nur mit einem einzigen, in den sekundären Alkoholen mit zwei und in den tertiären Alkoholen mit drei Kohlenstoffatomen bzw. Kohlenwasserstoffresten verbunden ist.

Außer nach den beiden wesentlichen Unterscheidungen, wie sie oben dargelegt sind, werden die Alkohole auch nach

dem Vorhandensein gewisser charakteristischer Gruppen benannt bzw. unterschieden (z. B. Aldehydalkohole, Ketonalkohole), worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Bei wenigen Alkoholen sind alteingeführte Namen im Gebrauche (Glyzerin, Erythrit), welche auf ihre Bildung, Abstammung oder Eigenschaft Bezug nehmen.

Die einwertigen gesättigten Alkohole werden vielfach benannt, indem man ihre Bezeichnung zum Anfangsgliede, dem Methylalkohol, zum Ausdruck bringt, da nach früherer Darlegung alle Alkohole Derivate (d. s. Abkömmlinge) des Methylalkohols sind. Letzteren bezeichnet man zu dem Zweck kurzweg als Carbinol und sagt darum für den Äthylalkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$ Methylcarbinol, für den Isopropylalkohol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CHOH$ Dimethylcarbinol usw.

A. Einwertige Alkohole. Nach dem Gesagten ist in denselben nur eine Hydroxyl-(OH)Gruppe enthalten. Wie bei den Kohlenwasserstoffen können gesättigte und ungesättigte einwertige Alkohole vorkommen. Die erstern sind die wichtigsten Verbindungen in diesem Abschnitt.

Die einwertigen gesättigten Alkohole haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$, wie sich dieses aus dem Vergleich mit den Methankohlenwasserstoffen ergibt. Der wichtigste Repräsentant der einwertigen gesättigten Alkohole ist der primäre Alkohol: Äthylalkohol $C_2H_6O = C_2H_5OH = CH_3 \cdot CH_2OH$, welcher bei der Gärung des Zuckers entsteht und in allen sogen. alkoholischen Flüssigkeiten (Bier, Wein, Branntwein) enthalten ist. Ein anderer Repräsentant der einwertigen gesättigten Alkohole ist der Gärungsamylalkohol $(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, welcher gleichfalls, aber in geringerer Menge, bei der Gärung des Zuckers auftritt, den wesentlichen Bestandteil des sogen. Fuselöls bildet, im Rohspiritus enthalten ist, dagegen im Reinspiritus

nicht mehr enthalten sein darf. Die homologe Reihe der einwertigen gesättigten Alkohole umfaßt folgende Glieder:

| | |
|---|---|
| Methylalkohol | $CH_3OH$ |
| Äthylalkohol | $C_2H_5OH$ |
| 2 Propylalkohole | $C_3H_7OH$ |
| 4 Butylalkohole | $C_4H_9OH$ |
| 8 Amylalkohole | $C_5H_{11}OH$ usw. |

Isomerie tritt also schon beim Propylalkohol ein, von dem ein normaler $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und ein Isopropylalkohol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ existiert. Vom Butylalkohol an ist die Existenz eines tertiären Alkohols, des erwähnten Trimethylcarbinols, erst möglich, wie sich dieses aus dem Dargelegten auch ergibt.

Natürlich kommen mehrere der gesättigten einwertigen Alkohole in Form der sogen. Ester d. i. ihrer Verbindungen mit Säuren vor, aus denen die Alkohole durch Verseifung gewonnen werden können, z. B. der Methylalkohol als Salicylsäure-Methylester im ätherischen Öle von Gaultheria procumbens, der Oktylalkohol $C_8H_{17}OH$ als Buttersäureester im Öl von Pastinaca sativa, der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ als Palmitinsäureester im Walrat, der Cerylalkohol $C_{27}H_{55}OH$ als Cerotinsäureester im chinesischen Wachs, der Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ als Palmitinsäureester im Bienenwachs usw.

Künstlich werden die Alkohole nach verschiedenen Methoden gebildet und zwar erhält man nach diesen Bildungsarten entweder nur primäre oder nur sekundäre oder nur tertiäre oder sowohl primäre wie sekundäre und tertiäre Alkohole; es sollen aber im folgenden nur die wichtigsten Bildungsweisen erwähnt werden. In einzelnen Fällen können auch sekundäre und tertiäre Alkohole aus primären gewonnen werden.

Die wichtigsten Bildungsweisen der Alkohole sind die aus den entsprechenden anderen Substitutionsprodukten der

Kohlenwasserstoffe, insbesondere den Halogensubstitutionsprodukten und Aminbasen (z. B. des Äthylalkohols aus Äthylchlorid $C_2H_5Cl$ und Äthylamin $C_2H_5NH_2$), sowie aus den Oxydationsprodukten, d. i. den Aldehyden, Ketonen und Säuren.

Der Ersatz des Halogenatoms durch Hydroxyl (OH) wird durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge oder besser von feuchtem Silberoxyd, welches als Silberoxydhydrat aufzufassen ist, auf die Halogenverbindung bewerkstelligt:

$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5OH + AgJ \text{ (Jodsilber).}$$

Die Amidogruppe ($NH_2$) wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechende Verbindung gegen Hydroxyl ausgetauscht, eine Reaktion, welche der Bildung des Stickstoffs durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammonium vollständig entspricht (Anorg. Chemie, Seite 49 u. 91):

$$NH_3 + HNO_2 \text{ (d. i. } NH_4 \cdot NO_2) = N_2 + H_2O + H_2O \text{ (d. i. } 2\,H_2O); \; C_2H_5 \cdot NH_2 \text{ (Äthylamin)} + HNO_2 = N_2 + H_2O + C_2H_5OH.$$

Die Gewinnung der Alkohole aus ihren ersten Oxydationsprodukten geschieht durch einen einfachen Reduktionsprozeß mit nascierendem Wasserstoff. Durch die Reduktion der Aldehyde entstehen primäre, durch die Reduktion der Ketone sekundäre Alkohole:

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \text{ (Acetaldehyd)} + H_2 = CH_3 \cdot CH_2OH, \text{ (Äthylalkohol).}$$

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO \text{ (Aceton)} + H_2 = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHOH \text{ (Isopropylalkohol).}$$

Die Säuren lassen sich unmittelbar nicht reduzieren; mittelbar erfolgt die Reduktion aber bei Anwendung der Säurechloride und Säureanhydride:

$$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} \text{(Acetylchlorid)} + 2\,H_2 = CH_3 \cdot CH_2OH + HCl,$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \!>\! O \;\; \text{(Acetanhydrid)} + 4\,H_2 = 2\,C_2H_5OH + H_2O.$$

Da die Olefine die Eigenschaft haben, sich mit Schwefelsäure zu Ätherschwefelsäure zu verbinden, und die Ätherschwefelsäuren durch Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefeäure zerfallen:

$$SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{smallmatrix} \text{(Äthylschwefelsäure)} + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4,$$

so lassen sich Alkohole auch aus den Olefinen durch Vermittelung der Ätherschwefelsäuren gewinnen, z. B. Äthylalkohol aus Äthylen durch Vermittelung der Äthylschwefelsäure.

Die niederen Glieder der Alkohole sind Flüssigkeiten, die höhern feste Körper mit einem unter 100° liegenden Schmelzpunkt. Die Siedepunkte der primären Alkohole liegen höher, die Siedepunkte der tertiären niedriger als die Siedepunkte der isomeren sekundären Alkohole. Ihrer Reaktion nach sind die Alkohole neutrale Körper. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird die OH-Gruppe durch ein Atom Chlor ersetzt: $C_2H_5OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3$ (Phosphoroxychlorid) + HCl; auch durch Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren (namentlich HCl und HBr) wird die OH-Gruppe durch Halogen (Cl, Br) ersetzt: $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$, während durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure meist Reduktion zum Kohlenwasserstoff eintritt. Bei Einwirkung von Natrium oder Kalium auf den Alkohol wird das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch das

Metall vertreten unter Bildung eines dem Alkalihydroxyd vergleichbaren Alkoholats: $2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa$ (Natriumalkoholat) + $H_2$. Über die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Estern zu vereinigen und durch Oxydationsmittel oxydiert zu werden, vgl. das Gesagte und Späteres. Speziell soll hier der Äthylalkohol besprochen werden.

Der Äthylalkohol oder Weingeist $C_2H_5OH$ wird technisch als Hauptprodukt bei der Gärung des Zuckers gewonnen. Den betreffenden Industriezweig bildet die Spiritusfabrikation, die auf folgenden Prinzipien begründet ist.

Die zuckerhaltigen Flüssigkeiten unterliegen bei Gegenwart von Hefe[1]) durch die Wirkung der in dieser enthaltenen Fermente eigenartigen Zersetzungsprozessen, die sich in der sog. weingeistigen Gärung entweder allein vollziehen oder in ihr ihren Abschluß finden. Direkt vergärbar sind nur die Monosaccharide (Dextrose und Lävulose), direkt nicht vergärbar die bei der Spiritusfabrikation hauptsächlich in Betracht kommenden Disaccharide (Rohrzucker und Maltose). Diese müssen zuerst in Monosaccharide umgewandelt werden. Die Wirkung der Hefe ist also die, daß sie sowohl die Umwandlung der Disaccharide in Monosaccharide wie die Spaltung der letztern besorgt. Den erstern Prozeß führen die Hefefermente Invertase (beim Rohrzucker) und Maltase (bei der Maltose) aus, den andern das Hefeferment Zymase. Die Produkte der durch die Zymase bewirkten alkoholischen Gärung sind außer Äthylalkohol in hervorragender Menge Kohlensäure, in minder hervorragender Menge aber als regelmäßige Begleiter Glyzerin, Bernsteinsäure und die Fuselöle, d. h. ein Gemenge von Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol und Furfurol, sowie endlich Säuren, Ester und andere Verbindungen, was

---

[1]) Auch gewisse Pilzarten (Mucor) können alkoholische Gärung veranlassen.

alles zeigt, daß eine einheitliche Formel für den Chemismus der Alkoholgärung sich nicht aufstellen läßt..

Als das die vergärbaren Flüssigkeiten liefernde Material kommen die Zuckerrüben bzw. die Melasse von der Zuckerfabrikation aus Runkelrüben, das Zuckerrohr, süße Früchte und außerdem ganz besonders das Stärkemehl des Roggens, Mais, Reis und der Kartoffel in Betracht, welches als solches von den Hefefermenten unbeeinflußt bleibt, dessen Überführung in Zucker aber leicht gelingt.

Die Überführung der Stärke in Zucker geschieht durch den sog. Maischprozeß, bei welchem das mit Wasser angerührte stärkemehlhaltige Material, die Maische, unter dem Einfluß eines Ferments, der Diastase (die in Form von Malz, in dem Diastase enthalten ist, angewendet wird), auf eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die sog. Würze, verarbeitet wird, deren wesentlicher Bestandteil die Maltose ist. Diese Flüssigkeit ist aber noch nicht direkt vergärbar. Ihre Umwandlung in eine vergärbare und die Vergärung der letztern geschieht unter Benutzung von Hefe bei einer Temperatur von zirka 27—28°. Die Hefe wirkt dabei in zweierlei Art, indem einerseits durch die in ihr enthaltene Maltase die Maltose in vergärbare Glukose übergeführt und andererseits diese durch die Zymase vergoren wird. Da während des Gärungsprozesses eine reichliche Vermehrung der Hefe eintritt, so gestaltet sich die Hefe nicht allein als Gärungserreger, sondern auch als Nebenprodukt von der Spiritusfabrikation.

Nach Vollendung der Gärung (30—36 Stunden bei der Spiritusfabrikation) wird die Hefe entfernt und der Spiritus durch Destillation gewonnen. Das bei der Destillation zuerst übergehende alkoholreiche Destillat ist der Vorlauf, das spätere alkoholarme der Nachlauf; der Rückstand von der Spiritusfabrikation heißt die Schlempe. Das alkoholreiche Destillat ist um so reicher an Alkohol, je besser die Destillationsapparate eine Trennung des Alkohols vom Wasser gestattet hatten; denn

obgleich die Siedepunkte des Wassers und des Alkohols um zirka 20° auseinanderliegen, ist durch Innehaltung einer dem Siedepunkt des Alkohols möglichst nahe stehenden Temperatur bei der Destillation eine exakte Trennung von Wasser und Alkohol nicht möglich.

Durch besondere Vorrichtungen (Kolonnenapparate, Dephlegmatoren usw.) wird im Großbetriebe schon unmittelbar hochgradiger Rohsprit gewonnen, aus welchem etwa vorhandene Nebenprodukte der Spiritusfabrikation, welche mit überdestilliert sind (d. s. die gebildeten Äther, Aldehyde, Fuselöle), entfernt werden müssen. Die Entfernung der Fuselöle geschieht durch Holzkohle, wenn der Destillationsapparat nicht schon unmittelbar die Gewinnung fuselfreien Weingeistes gestattete. Die anderen Nebenbestandteile finden sich vorwiegend in dem ersten Anteile von der Rektifikation bzw. Destillation.

Der Spiritus des Handels hat 90—96% Alkohol. Wasserfreier Alkohol (Spiritus absolutus, Alkohol absolutus) kann unmittelbar nicht erhalten werden; zu seiner Gewinnung wird der Handelssprit mit wasserentziehenden Substanzen (geglühter Pottasche, Ätzkalk, wasserfreiem Kupfervitriol) behandelt und nachher nochmals vorsichtig destilliert. — Der Äthylalkohol ist ein Lösungsmittel für sehr viele organische und einige anorganische Verbindungen. Mit Chlorcalcium verbindet er sich nach Art des Kristallwassers. Kalium und Natrium lösen sich in Alkohol unter Wasserstoffentwickelung zu Alkoholaten, z. B. $C_2H_5ONa$. Der wasserfreie Alkohol siedet bei 78,3° und hat das spez. Gewicht 0,78945 bei 20°. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes einer Flüssigkeit werden verschiedene Verfahren benutzt. Gewöhnlich benutzt man, wenn es sich um Alkohol-Wassermischungen handelt, das spezifische Gewicht und besondere Alkoholtabellen, in welchen der jedem spezifischen Gewicht entsprechende Prozentgehalt verzeichnet ist. Es ist selbstverständlich, daß Flüssig-

keiten, welche außer Wasser und Alkohol noch andere Substanzen enthalten (Wein, Bier usw.), unmittelbar am spezifischen Gewicht den Alkoholgehalt nicht erkennen lassen; aus ihnen muß vielmehr zuerst durch Destillation eine Alkohol-Wassermischung bereitet werden. Der Alkoholgehalt wird entweder nach Gewichts- oder nach Volumprozenten ausgedrückt. Um die erstern unmittelbar mit Hilfe des Aräometers (d. i. eines spezifischen Gewichts-Messers von besonderer Konstruktion) zu erkennen, sind die jetzt mehr verlassenen Richterschen Alkoholometer im Gebrauch gewesen; zur unmittelbaren Erkennung der Volumprozente bedient man sich der Alkoholometer nach Tralles. Der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeists wird im Deutschen Reiche nur nach Gewichtsprozenten mittels des gesetzlich eingeführten Gewichtsalkoholometers bestimmt. — Zur direkten Bestimmung des Alkoholgehalts in nichtreinen Alkohol-Wassermischungen dient das Vaporimeter, mit Hilfe dessen die Dampfspannung solcher Flüssigkeiten beim Siedepunkte des Wassers bestimmt wird. — Chemisch läßt sich der Äthylalkohol durch das Auftreten des Jodoformgeruchs beim Erwärmen mit Alkali und Jod nachweisen (s. Jodoform).[1])

Die Operation der alkoholischen Gärung dient keineswegs stets zur Gewinnung von Spiritus. Auch Bier und Wein sind alkoholische Gärungsprodukte. Auch aus ihnen läßt sich Alkohol selbstverständlich gewinnen. — Die Gewinnung eines alkoholreichen Destillats aus Wein liegt der Kognakbe-

[1]) Um dem Spiritus für Brennzwecke eine handlichere äußere Form zu geben, hat man die Darstellung von sog. Hartspiritus versucht. Als solcher kommen Präparate in den Handel, welche als Solidifizierungsmittel Seife bzw. stearinsaures Natrium, Nitrocellulose oder Celluloseacetat enthalten. Der Spiritusgehalt in ihnen beträgt bis zu 90%. Dieser Hartspiritus hat sein Analogon in dem Opodeldok der Apotheken. — Auch festes Petroleum ist ein solcher aus Petroleum, Kernseife und Stearin bereiteter Opodeldok oder Saponiment.

reitung zugrunde, bei welcher die das Bouquet bzw. Aroma tragenden Anteile des Weins mit aufgefangen werden sollen. Auch bei der Arrak- und Rumbereitung aus Reis bzw. Mais handelt es sich um die Gewinnung eines alkoholreichen Destillats mit eigentümlichem Aroma. Dasselbe gilt von der Gewinnung des Kornbranntweins und ähnlicher Produkte der Destillation alkoholischer Flüssigkeiten (Kirschgeist, Genever usw.). — Liköre sind zuckerhaltige alkoholische Getränke und hauptsächlich durch Mischung mit reinem Spiritus bereitet. Tinkturen sind alkoholische Auszüge aus Pflanzenstoffen zum Zwecke arzneilicher Anwendung, Essenzen alkoholische Auszüge aus Pflanzen, welche hervorragend reich an Riechstoffen sind, z. B. Waldmeister usw.

B. Mehrwertige Alkohole. Bei den mehrwertigen Alkoholen verteilen sich die einzelnen Hydroxylgruppen auf mehrere Kohlenstoffatome.

Es ist nämlich beachtenswert, daß, wenn bei gewissen nicht näher zu erörternden Reaktionen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen herantreten, fast stets (aber nicht immer) Wasser austritt und ein Sauerstoffatom mit seinen zwei Wertigkeiten an das betreffende Kohlenstoffatom gebunden wird, entsprechend folgender Veranschaulichung[1]):

$$H_2C\begin{cases}|OH \\ O|H\end{cases} = H_2C:O + H_2O;$$

$$HC\begin{cases}|OH \\ -O|H \\ O\,H\end{cases} = HC\begin{cases}O \\ OH\end{cases} + H_2O\,.$$

Der niedrigste zweiwertige Alkohol muß demnach zwei Kohlenstoffatome, der niedrigste dreiwertige Alkohol drei

[1]) Durch derartige Striche pflegt man im Unterricht den Wasseraustritt und Austritt anderer Atomgruppen erklärlich zu machen.

Kohlenstoffatome, der niedrigste sechswertige Alkohol sechs Kohlenstoffatome im Molekül besitzen. Die betreffenden Verbindungen sind:

$CH_2OH \cdot CH_2OH$ Glykol,
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ Glyzerin,
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ Erythrit,
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ Arabit,
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ Mannit.

Von diesen Verbindungen ist die wichtigste das Glyzerin. Alle diese Verbindungen haben die charakteristische Eigenschaft, süß zu schmecken. Glyzerin, Erythrit und Mannit sind natürlich vorkommende, bzw. in natürlich vorkommenden Stoffen auftretende Substanzen. Arabit entsteht durch Reduktion der Arabinose, eines Kohlenhydrats. Ausschließlich künstlich wird nur das Glykol erhalten und zwar ganz entsprechend der Bildung der einwertigen Alkohole, indem das dem Glykol entsprechende Halogensubstitutionsprodukt des Kohlenwasserstoffs sein Halogen gegen Hydroxyl austauscht:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \text{ (Äthylenbromid) gibt } \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \text{ (Glykol).}$$

Der Erythrit kommt im freien Zustande und als Orsellinsäureerythritester in gewissen Algen und Flechten vor. — Der Mannit findet sich namentlich in der Mannaesche (Fraxinus Ornus) bzw. deren eingetrocknetem Saft, der Manna, sowie in der Lärche. Aus der Manna wird der Mannit durch Auskochen mit Alkohol[1]) gewonnen. — Das Glyzerin, welches unter den mehrwertigen Alkoholen der wichtigste ist, findet sich mit Fett- und Ölsäuren verbunden in den Fetten und Ölen des Tier- und Pflanzenreichs als

[1]) Wenn man von der Anwendung von Alkohol spricht, ist immer der Äthylalkohol, Spiritus, gemeint.

sog. Glyzerinester (s. Fette und Öle), aus denen es durch den sog. Verseifungsprozeß gewonnen wird. Auch findet sich das Glyzerin im gebundenen Zustande im Eigelb, im Gehirn, in der Galle usw. und es tritt, wie beim Äthylalkohol erwähnt, als Produkt der alkoholischen Gärung des Zuckers auf. Zur Darstellung des Glyzerins dienen stets die Fette und Öle. Die Totalsynthesen aus dem Aceton über den Isopropylalkohol, das Propylen und Trichlorpropan $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ (Allyltrichlorid) sowie aus dem aus Formaldehyd erhältlichen Dioxyaceton $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$ haben nur theoretisches Interesse.

Da die Fette und Öle eine große technische Verwendung bei der Seifen- und Stearinkerzenfabrikation haben, bei welcher nur der an Glyzerin gebunden gewesene Bestandteil der Fette und Öle, die Fett- und Ölsäuren, Verwendung findet, so ist das Glyzerin eigentlich ein technisches Nebenprodukt. Seine Gewinnung stützt sich 1. auf die Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, während die ursprünglich an dasselbe gebundene Säure in Wasser unlöslich ist, 2. sich von den Seifen (wie sie bei der Seifenfabrikation erhalten werden) verhältnismäßig leicht trennen zu lassen und sich alsdann in den seifenfreien bzw. seifenarmen Abfallaugen anzureichern, 3. mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, was eine leichte Reinigung gestattet. Die erhaltenen Rohglyzerine sind das Unterlaugenglyzerin von der Seifenfabrikation und das Saponifikationsglyzerin von der Verarbeitung der Fette behufs technischer Gewinnung freier Fettsäuren. Die Saponifikation, worunter man speziell die Autoklavenverseifung unter Benutzung von hochgespanntem Wasserdampf oder von Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd versteht, liefert auch das reinste Glyzerin. Weiteres über die Zersetzung der Fette und Öle s. Fette und Öle sowie Seifen. — Aus den glyzerinhaltigen, mehr oder weniger verunreinigten Laugen wird das

Glyzerin, wenn es für die Zwecke der Anwendung notwendig ist, durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen in Apparaten gewonnen, welche die direkte Gewinnung konzentrierten Glyzerins gestatten.

Das Glyzerin bildet eine dicke farb- und geruchlose, bei niedriger Temperatur kristallisierende Flüssigkeit, die wegen ihres süßen Geschmackes ihren Namen hat. Das spez. Gewicht ist 1,2675 bei 15°. Das Glyzerin löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf; beim Erhitzen für sich oder auch mit wasserentziehenden Substanzen entsteht Acrolein: $C_3H_5(OH)_3 = 2\,H_2O + C_3H_4O$ (Acrolein), eine unangenehm riechende Verbindung, die auch beim Erhitzen (z. B. beim Anbrennen) der Fette und Öle (aus dem in denselben enthaltenen Glyzerinrest) auftritt.

Das Glyzerin findet eine eigenartige Verwendung in der Sprengstofftechnik, indem es unter der Einwirkung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure zu Salpetersäure-Glyzerinester esterifiziert wird: $C_3H_5(ONO_2)_3$, eine flüssige Verbindung, die sonst Nitroglyzerin genannt wird und in ihrem Gemenge mit Kieselgur, Sägespänen oder sonstigen porösen Körpern den Dynamit bildet. Die Wirkung des Dynamits ist etwa achtmal so groß wie die des Schießpulvers.

**Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.** Denkt man sich in den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch jedesmal ein Atom Halogen (Chlor, Brom, Jod) ersetzt, so resultieren die Halogensubstitutionsprodukte, z. B. $CH_3Cl$ Chlormethyl, $CH_2:CHBr$ Vinylbromid, $CH \vdots CBr$ Bromacetylen. Sind mehrere Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt, so kann die Substitution an verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt sein (z. B. $CH_2Br \cdot CH_2Br$ Äthylenbromid) oder an einem einzigen (z. B. $CH_3 \cdot CHBr_2$ Äthylidenbromid). Isomerie tritt

bei den Monohalogensubstitutionsprodukten da ein, wo sie auch bei den einwertigen Alkoholen eintritt, während bei den Dihalogensubstitutionsprodukten die Isomerie schon bei den Verbindungen mit zwei Kohlenstoffatomen beginnt. Die Halogensubstitutionsprodukte werden ausschließlich künstlich erhalten.

1. Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe liefern bei der direkten Einwirkung der Halogene (namentlich des Chlors und Broms) auf sie schon Substitutionsprodukte, indem nach und nach alle Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt werden. Für jedes einzuführende Halogenatom ist ein Molekül Halogen erforderlich, von dem das eine Atom substituiert und das andere sich mit dem substituierten Wasserstoff zu Halogenwasserstoffsäure verbindet: $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$. Die direkte Substitution durch Jod ist in den meisten Fällen ausgeschlossen, da die Jodwasserstoffsäure ein Reduktionsmittel ist, so daß auf den Prozeß der Substitution unmittelbar der Prozeß der Reduktion folgen kann: a) $C_nH_{2n+2} + J_2 = C_nH_{2n+1}J + HJ$; b) $C_nH_{2n+1}J + HJ = C_nH_{2n+2} + J_2$. Derartige Reduktionen lassen sich dann aber vermeiden, wenn Stoffe gleichzeitig zugesetzt werden, welche die gebildete Jodwasserstoffsäure unschädlich machen ($HJO_3$, $HgO$). — Die Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe wird durch die Gegenwart sog. Halogenüberträger (z. B. Eisenchlorid $FeCl_3$, Chlorjod $JCl_3$, Antimonpentachlorid $SbCl_5$ usw.) begünstigt.

2. Nach dem geschilderten chemischen Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe haben diese die Eigenschaft, die Halogene zu addieren. Die Fähigkeit der Addition haben auch die schon substituierten Kohlenwasserstoffe der Olefin- und Acetylenreihe: $CH_2 : CHBr + Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr_2$; $CHBr : CHBr + Br_2 = CHBr_2 \cdot CHBr_2$ usw. Endlich addieren, wie gesagt, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

auch Halogenwasserstoffsäuren, ebenfalls Halogensubstitutionsprodukte der Methankohlenwasserstoffe bildend.

3. Umgekehrt wie die Alkohole aus den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe mit wässeriger Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd entstehen (s. Alkohole), entstehen die letzteren aus den ersteren:

a) durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsäure (namentlich von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, weniger der reduzierend wirkenden Jodwasserstoffsäure) auf die Alkohole: $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei mehrwertigen Alkoholen ein successiver Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen erfolgt: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (Glyzerin) $+ HCl = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ (Chlorhydrin) $+ H_2O$; $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + 2\,HCl = CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ (Dichlorhydrin) $+ 2\,H_2O$;

b) durch Einwirkung der Phosphorhalogenverbindungen (z. B. $PCl_3$, $PCl_5$, $PBr_5$) auf die Alkohole:

$$C_2H_5OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl\,.$$

4. In derselben Weise wie die Hydroxylgruppe der Alkohole bei der Einwirkung von Chlorphosphor usw. (ad 3b) durch ein Chloratom ersetzt werden kann, kann das mit seinen beiden Wertigkeiten an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom der ersten Oxydationsprodukte der Alkohole (d. h. der Aldehyde und Ketone, vgl. später) bei der Einwirkung von Halogenphosphor ($PCl_5$, $PBr_5$) durch zwei Chloratome ersetzt werden: $CH_3 \cdot C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$ (Acetaldehyd) $+ PCl_5 = CH_3 \cdot CHCl_2$ (Äthylidenchlorid) $+ POCl_3$. Auf diese Weise entstehen mehrfach substituierte Kohlenwasserstoffe, welche mit den durch Anlagerung von Halogen an die Olefine von demselben Kohlenstoffgehalt zu erhaltenden isomer sind, z. B. $CH_3$

$\cdot CHCl_2$ (Äthylidenchlorid) ist isomer mit $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ (Äthylenchlorid).

5. In derselben Weise wie die Olefine durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Methankohlenwasserstoffe entstehen (vgl. S. 25), so entstehen Halogensubstitutionsprodukte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf mehrfach substituierte Methankohlenwasserstoffe, wenn nur so viel Alkali angewendet wird, als zur unvollständigen Entfernung des Halogens erforderlich ist: $CH_2Br \cdot CH_2Br + KOH = CH_2 : CHBr + KBr + H_2O$. Bei Überschuß von Alkali wird, wie früher schon gezeigt, sämtliches Halogen (insofern genügend Wasserstoff am benachbarten Kohlenstoffatom haftet) durch das Alkali gebunden: $CH_2Br \cdot CH_2Br + 2KOH = CH \vdots CH + 2KBr + 2H_2O$.

Von den chemischen Eigenschaften der Halogensubstitutionsprodukte ist hervorzuheben:

1. daß durch nascierenden Wasserstoff das Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird: $CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$, eine Reaktion, welche die Umkehr der ad 1 genannten Darstellungsmethode der Halogensubstitutionsprodukte ist;

2. daß bei der Einwirkung von wässeriger Alkalilauge (unter Umständen auch Soda oder Pottasche) oder feuchtem Silberoxyd das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht wird (vgl. Alkohole und Herstellungsmethode der Halogensubstitutionsprodukte ad 3);

3. daß bei der Einwirkung alkoholischer Alkalilauge jedes Halogenatom mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms in Form von Halogenwasserstoffsäure, die durch das Alkali gebunden wird, austritt, eine Reaktion, welche stets zu ungesättigten Verbindungen führt,

die entweder halogenfrei sind (Olefine, Acetylene) oder halogenhaltig (Halogensubstitutionsprodukte der Olefine und Acetylene). Vergl. a. a. O.

Von den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe seien folgende erwähnt:

Methylchlorid, Chlormethyl $CH_3Cl$, ein süßlich riechendes Gas, und Äthylchlorid, Chloräthyl $C_2H_5Cl$, eine schon bei 12,5° siedende Flüssigkeit, lassen sich leicht durch Einwirkung von Salzsäure (oder des Salzsäure liefernden Gemisches von Kochsalz und Schwefelsäure) auf Methyl- bzw. Äthylalkohol erhalten. Das Methylchlorid wird im großen auch als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Melassenschlempe gewonnen, indem das durch trockene Destillation der eingedampften Schlempe gewonnene Trimethylamin mit Salzsäure auf 350° erhitzt wird: $(CH_3)_3N$ [Trimethylamin] $+ 4\,HCl = 3\,CH_3Cl + NH_4Cl$ [Salmiak]. — Wegen seiner anästhesierenden Wirkung führt das Äthylchlorid auch den Namen Aether anaestheticus.

Das Chloroform $CHCl_3$, eine farblose, süßlich riechende und schmeckende Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 1,526 bei 0° und dem Siedepunkt 61°, wird nach mehreren Verfahren dargestellt. 1. Durch Einwirkung von Alkalilauge auf Chloralhydrat wird letzteres unter Chloroformabscheidung zerlegt $CCl_3 \cdot C\langle^{O}_{H} \cdot H_2O$(Chloralhydrat)$+ KOH = CCl_3H + HC\langle^{O}_{OK}$(ameisensaures Kalium)$+ H_2O$. Das ausgeschiedene und mit Wasser gereinigte Chloroform wird nach dem Trocknen destilliert.

2. Ein Gemenge von Alkohol, Wasser und Chlorkalk liefert beim Erhitzen Chloroform als Destillationsprodukt, welches aber einer größeren Reinigung bedarf als das durch Zersetzung des Chloralhydrats gewonnene. Der Mechanismus

der Einwirkung des Chlorkalks auf den Äthylalkohol entspricht ganz dem der Darstellung des Jodoforms (s. u.), indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird und das aus dem Aldehyd entstehende Chloral (bzw. Chloralhydrat) unter Chloroformbildung zerfällt:

a) $Ca(OCl)_2$ (Chlorkalk) + $CO_2$[1]) + $H_2O = 2\,HClO$ (unterchlorige Säure) + $CaCO_3$,

b) $CH_3 \cdot CH_2OH$ (Alkohol) + $HClO = CH_3 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}}$ (Aldehyd) + $HCl + H_2O$,

c) $HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$,

d) $CH_3 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} + 3\,Cl_2 = CCl_3 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}}$ (Chloral) + $3\,HCl$,

e) $2\,CCl_3 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3$ + $(HCOO)_2Ca$ (ameisensaures Calcium).

Es sind die beiden erwähnten Methoden die ältesten; außerdem kann Chloroform durch Elektrolyse einer alkoholischen Chlorkaliumlösung (entsprechend der Jodoformgewinnung), durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton (s. d.) und eine Anzahl anderer Verbindungen sowie durch Zersetzung gewisser Verbindungen, in denen wie im Chloralhydrat die Atomgruppe $CCl_3 \cdot C$ schon enthalten ist, gewonnen werden.

Das Chloroform erleidet im Sonnenlichte und unter Mitwirkung der Luft Zersetzung; deshalb ist dasselbe in dunkeln Gläsern aufzubewahren. Durch starke Temperaturerniedrigung erstarrt das Chloroform; es verbindet sich additionell mit mehreren organischen Verbindungen, z. B. mit Salicylid. Sowohl das durch Ausfrierenlassen wie das

---

[1]) Die Kohlensäure entsteht durch anderweitige Oxydation des Alkohols. Über die Formel des Chlorkalks vgl. Klein, Anorg. Chemie Seite 138.

speziell aus dem Salicylidchloroform gewonnene Chloroform hat, als besonders gereinigt, eine zwar nicht allgemeine Beachtung der Ärzte gefunden. Denn bei diesem so wichtigen Präparate hat man im Laufe der Zeit den Grundsatz vertreten, daß ein sorgfältig gereinigtes Präparat stets die gleiche anästhesierende Wirkung ausübe, ob es nach der einen oder der andern Methode bereitet sei. Das Chloroform ist ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Guttapercha, Fette, Harze, Alkaloide usw. Eine sehr empfindliche Reaktion auf Chloroform ist die, daß es beim Erwärmen mit etwas Anilin und alkoholischer Alkalilauge eine höchst unangenehm riechende Verbindung, das Phenylcarbylamin $C_6H_5NC$, erzeugt. — In Wasser ist das Chloroform nicht löslich.

Das Jodoform $CHJ_3$, ein gelber, kristallinischer, eigentümlich und stark riechender fester Körper, ist das dem Chloroform entsprechende Jodsubstitutionsprodukt des Methans. Es gibt hauptsächlich zwei Darstellungsmethoden der Verbindung.

1. Das Jodoform entsteht beim Erwärmen einer mit Alkohol versetzten wässerigen Alkalilösung (oder besser Sodalösung) mit Jod als gelber Niederschlag; der Mechanismus der Reaktion entspricht ganz dem der Chloroformbildung[1]):

a) $Na_2CO_3 + J_2 + H_2O = HJO$ (unterjodige Säure) $+ NaJ + NaHCO_3$ (Natriumbikarbonat),

b) $CH_3 \cdot CH_2OH$ (Alkohol) $+ HJO = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ (Aldehyd) $+ HJ + H_2O$,

c) $HJO + HJ = J_2 + H_2O$,

d) $CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 3\,J_2 = CJ_3 \cdot C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ (Jodal) $+ 3\,HJ$,

---

[1]) Aus den Gleichungen a—e läßt sich die Gesamtgleichung entwickeln: $3\,Na_2CO_3 + 4\,J_2 + C_2H_6O = CHJ_3 + HCO_2Na + 5\,NaJ + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$.

e) $CJ_3 \cdot C \langle {O \atop H} + NaHCO_3 = CHJ_3 + HCO_2Na$ (ameisensaures Natrium) $+ CO_2$.

2. Durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Jodkalium in der Wärme, während gleichzeitig Kohlensäure durchgeleitet wird, wird Jodoform erhalten; auch diese Reaktion entspricht der obigen, insofern durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird, durch die Elektrolyse Alkalescenz der Flüssigkeit entsteht und die eingeleitete Kohlensäure aus dem inzwischen gebildeten unterjodigsauren Kalium die unterjodige Säure frei macht. — Andere Bildungsweisen des Jodoforms beanspruchen kein besonderes Interesse. Da die Reaktion der Jodoformbildung eine sehr scharfe ist, so wird sie auch zur Erkennung kleiner Mengen von Äthylalkohol benutzt, wenn nicht gleichzeitig andere Substanzen zugegen sind (z. B. Aceton), welche gleichfalls jodoformbildend wirken. — Das Jodoform ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Äther. Es schmilzt bei 119°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Jodoform wirkt antiseptisch.

Durch Vereinigung des Jodoforms mit Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ entsteht eine geruchlose, als Jodoformersatz angewendete Verbindung, das Jodoformin $(CH_2)_6N_4 \cdot CHJ_3$, welche durch Einwirkung von Feuchtigkeit Jodoform abspaltet.

**Amido-(Amino-)substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe, Aminbasen und organische Ammoniumbasen.** Denkt man sich in dem Ammoniak $N \begin{matrix} / H \\ - H \\ \backslash H \end{matrix}$ ein Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal (= Alkylrest z. B. Methyl $CH_3$, Äthyl $C_2H_5$ usw.), welches kurzweg mit R bezeichnet werden soll[1]), ver-

[1]) Zum Zwecke der einfachern Erklärung bedient man sich allgemein zur Bezeichnung eines organischen Restes (= Radikals) des Buchstabens R.

treten, so erhält man eine Verbindung von der Formel $RN\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}$,

in welcher die Gruppe $NH_2$ (= der Ammoniakrest $NH_2$) als **Amido-(Amino-)Gruppe** bezeichnet wird. In dem vorliegenden Falle sind derartige Amidoverbindungen die Amidosubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe:

| $CH_4$ | $CH_3 \cdot NH_2$ |
|---|---|
| Methan | Amidomethan, Methylamin. |

Solche Verbindungen haben gerade wie das Ammoniak die Eigenschaft, Basen zu sein und sich mit Säuren additionell zu Salzen zu verbinden: $CH_3NH_2 + HCl = CH_3NH_2 \cdot HCl$ (salzsaures Methylamin); sie heißen darum Aminbasen.

Die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe lassen sich nun aber nochmals durch je ein Alkoholradikal (Methyl, Äthyl, usw.) vertreten, infolgedessen nochmals basische Verbindungen, also Aminbasen entstehen, welche mit Säuren additionell Salze geben:

1. $(CH_3)_2NH$ — Dimethylamin; $(CH_3)_3N$ — Trimethylamin,
2. $(CH_3)_2NH + HCl = (CH_3)_2NH \cdot HCl$ salzsaures Dimethylamin,
3. $(CH_3)_3N + HCl = (CH_3)_3N \cdot HCl$ salzsaures Trimethylamin.

Es werden nun zum Unterschied voneinander bezeichnet a) die Verbindungen von der Kategorie des **Methylamins** $CH_3 \cdot NH_2$ und der allgemeinen Formel $R \cdot NH_2$ als **primäre Aminbasen** oder Amide, b) die Verbindungen von der Kategorie des **Dimethylamins** $(CH_3)_2NH$ und der allgemeinen Formel $R_2NH$ als **sekundäre Aminbasen** oder Imide und c) die Verbindungen von der Kategorie des **Trimethylamins** $(CH_3)_3N$ und der allgemeinen Formel $R_3N$ als **tertiäre Aminbasen** oder Nitrilbasen. Letztere

haben die Eigenschaft, sich nochmals mit einem Molekül Alkylhaloid (Jodmethyl, Chlormethyl, Jodäthyl usw.) additionell zu verbinden $(CH_3)_3N + CH_3J = (CH_3)_4NJ\ [= (CH_3)_3N \cdot CH_3J]$. Solche Verbindungen sind Salze organischer Ammoniumbasen; in denselben wird der Stickstoff fünfwertig angenommen, so daß dem Tetramethylammoniumjodid $(CH_3)_3N \cdot CH_3J$ die Strukturformel

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow CH_3 \\ CH_3 - & N & \\ CH_3 \nearrow & & \searrow J \end{matrix}$$

zukommt.

Durch Ätzkalk oder Ätzkali wird aus den Salzen der primären, sekundären und tertiären Basen die letztere frei gemacht:

$$CH_3NH_2 \cdot HJ + KOH = CH_3 \cdot NH_2 + KJ + H_2O,$$
$$(CH_3)_2NH \cdot HJ + KOH = (CH_3)_2NH + KJ + H_2O,$$
$$(CH_3)_3N \cdot HJ + KOH = (CH_3)_3N + KJ + H_2O,$$

nicht aber aus den Ammoniumsalzen, aus welchen jedoch durch feuchtes Silberoxyd die freie Ammoniumbase als eine stark basische Verbindung ausgeschieden wird:

$$(CH_3)_4NJ + AgOH = AgJ + (CH_3)_4NOH$$

d. i. Tetramethylammoniumhydroxyd

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow CH_3 \\ CH_3 - & N & \\ CH_3 \nearrow & & \searrow OH \end{matrix}.$$

Endlich muß noch erwähnt werden, daß die die Ammoniakwasserstoffatome vertretenden Alkylreste verschiedener Natur sein können, daß also z. B. eine Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & \\ C_2H_5 - & N \\ C_3H_7 \nearrow & \end{matrix}$$

, das Methyläthylpropylamin, darstellbar ist.

Das Methylamin findet sich unter den Produkten der Zersetzung mancher stickstoffhaltiger Verbindungen. Das Trimethylamin findet sich in der Heringslake und unter den Produkten der Destillation der Melassenschlempe.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Amine führen entweder zu primären, sekundären, tertiären Basen, Ammoniumbasen oder zu allen vier Arten zugleich bzw. zu deren Salzen.

Die primären Basen werden speziell durch Reduktion einer Anzahl von Verbindungen erhalten, in welchen bereits Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist und zwar

a) durch Reduktion der entsprechenden Nitrokohlenwasserstoffe mit nascierendem Wasserstoff:
$CH_3NO_2$ (Nitromethan) $+ 3H_2 = CH_3NH_2 + 2H_2O$;

b) durch Reduktion der Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, d. i. durch Reduktion der Aldoxime, Ketoxime und Hydrazone:
$CH_3 \cdot CH : NOH$ (Acetaldoxim) $+ 2\,H_2 = CH_3 \cdot CH_2NH_2$ (Äthylamin) $+ H_2O$; $CH_3 \cdot CH : N_2HC_6H_5$ (Hydrazon des Acetaldehyds) $+ 2\,H_2 = CH_3 \cdot CH_2NH_2 + C_6H_5NH_2$ (Anilin);

c) durch Reduktion der Nitrile (d. h. der Säurenitrile s. später): $CH_3 \cdot CN$ (Acetonitril) $+ 2\,H_2 = CH_3 \cdot CH_2NH_2$, wohingegen die mit den Nitrilen isomeren Isonitrile (s. später) beim Verseifen (mit verdünnten Säuren) die um ein Kohlenstoffatom ärmern Aminbasen liefern: $C_2H_5NC$ (Äthylisonitril) $+ 2\,H_2O = C_2H_5NH_2$ (Äthylamin) $+ CH_2O_2$ (Ameisensäure).

Außer diesen speziellen Bildungsweisen der primären Aminbasen gibt es noch einige hier nicht zu erörternde. Auch eine spezielle Bildungsart sekundärer Amine aus den Abkömmlingen des Anilins soll wegen ihrer beschränkten Anwendung nicht näher erwähnt werden. Als direkte Abkömmlinge des Ammoniaks charakterisieren sich die Aminbasen durch ihre Entstehung aus dem Ammoniak, welches bei der Einwirkung von (namentlich) Alkyljodiden auf dasselbe die

Salze der vier Arten von Aminbasen liefert, entsprechend den Gleichungen:

a) $C_2H_5J + NH_3 = C_2H_5NH_2 \cdot HJ$ (Äthylaminjodhydrid[1]),

b) $2\ C_2H_5J + 2\ NH_3 = (C_2H_5)_2NH \cdot HJ$ (Diäthylaminjodhydrid) $+ NH_3 \cdot HJ$ (Jodammonium),

c) $3\ C_2H_5J + 3\ NH_3 = (C_2H_5)_3N \cdot HJ$ Triäthylaminjodhydrid $+ 2\ NH_4J$,

d) $4\ C_2H_5J + 4\ NH_3 = (C_2H_5)_3N \cdot C_2H_5J$ Tetraäthylammoniumjodid $+ 3\ NH_4J$.

In diesem Falle kommt es dann noch auf die Trennung der vier Basen voneinander an, die sich nach nicht näher darzulegender Methode bewerkstelligen läßt. —

Chemisch charakterisieren sich die Aminbasen u. a. durch die Art der Zersetzung der Haloidsalze beim Erhitzen, durch ihr Verhalten gegen Oxalsäureäther (Oxaläther), wodurch sie im gegebenen Falle voneinander getrennt werden können, dann durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, gegen Chloroform und gegen Schwefelkohlenstoff.

Die Zersetzung der Haloidsalze der Aminbasen beim Erhitzen ist ganz die Umkehr des Aufbaues der Aminbasen aus dem Ammoniak und führt schließlich zu den Produkten, aus denen nach angeführter Reaktion a—d die Basen gebildet werden können:

$\alpha)$ $(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_5Cl = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Cl$

$\beta)$ $(C_2H_5)_3N \cdot HCl = (C_2H_5)_2NH + C_2H_5Cl$

$\gamma)$ $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl = C_2H_5NH_2 + C_2H_5Cl$

$\delta)$ $C_2H_5NH_2 \cdot HCl = NH_3 + C_2H_5Cl$.

[1]) Äthylaminjodhydrid = jodwasserstoffsaures Äthylamin; Chlor-, Brom-, Jodhydride werden überhaupt die halogenwasserstoffsauren Salze der organischen Basen genannt. Die noch vielfach übliche Bezeichnung Chlor-, Brom-, Jodhydrate ist nicht ganz korrekt.

Auf dieser Zersetzung ist auch die früher erwähnte technische Erzeugung des Chlormethyls aus dem Trimethylamin der Melassenschlempe begründet.

Salpetrige Säure wirkt auf die primären Aminbasen unter Ersatz der Amidogruppe ($NH_2$) durch Hydroxyl (OH) und unter gleichzeitiger Stickstoffentwickelung (vgl. Alkohole Seite 35) ein; sekundäre Amine liefern sog. Nitrosoamine: $(C_2H_5)_2NH + NO \cdot OH = (C_2H_5)_2N \cdot NO$ (Nitrosodiäthylamin) $+ H_2O$. Die tertiären Amine werden, ohne Zersetzung zu erleiden, von salpetriger Säure nicht angegriffen. — Bezüglich des Verhaltens gegen Chloroform ist zu erwähnen, daß die beim Chloroform angeführte charakteristische Reaktion mit Anilin sich auch mit andern primären Aminbasen bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge ausführen läßt und sowohl für diese wie für Chloroform charakteristisch ist. — Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die alkoholische Lösung einer primären Base entsteht eine Verbindung, aus welcher beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid ein sog. Senföl entbunden wird. Es ist also auch diese Reaktion nur für die primären Basen gültig.

Wie das Ammoniumchlorid verbinden sich die Chlorhydride der primären, sekundären, tertiären und Ammoniumbasen auch mit Platinchlorid und Goldchlorid zu Doppelsalzen, z. B. $(CH_3NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ Methylaminplatinchlorid, $(CH_3NH_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ Methylamingoldchlorid, deren Eigenschaften zur nähern Charakterisierung der Aminbasen dienen.

Von Aminbasen mit gesättigten Alkoholradikalen ist speziell zu erwähnen, daß das Methylamin ein farbloses, ähnlich wie Ammoniak riechendes Gas und das Trimethylamin eine in Wasser leicht lösliche, schon bei 9,3° siedende Flüssigkeit ist. Über das Vorkommen beider Verbindungen s. S. 53.

Von Aminbasen, in welchen die Amidogruppe zweimal enthalten ist, und die darum als Diamine bezeichnet werden, sei das Pentamethylendiamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$ (erhältlich durch Reduktion des Trimethylencyanids $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$) aufgeführt, weil es identisch ist mit einem sog. Leichenalkaloid, einem Ptomain, dem sog. C a d a v e r i n, welches als Fäulnisprodukt menschlicher Organe aufgefunden worden ist.

Von natürlich vorkommenden Ammoniumbasen ist erwähnenswert das C h o l i n, welches sowohl im Tier- wie im Pflanzenkörper auftritt;

es ist Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd $N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2OH \\ \equiv (CH_3)_3 \\ \diagdown OH \end{array}$ ;

in Verbindung mit Glyzerinphosphorsäure ist es im Hirn und im Eidotter als L e c i t h i n enthalten. — Das Ptomain N e u r i n, ein Fäulnisprodukt von Eiweißstoffen und des Cholins, ist

Trimethylvinylammoniumhydroxyd $N \begin{array}{l} \diagup CH : CH_2 \\ \equiv (CH_3)_3 \\ \diagdown OH \end{array}$ . —

Das als Destillationsprodukt aus Rübenmelasse auftretende erwähnte Trimethylamin entsteht durch Zersetzung des B e t a i n s der Runkelrübe, welches zu dem erwähnten Cholin in derselben Beziehung steht wie Essigsäure zu Äthylalkohol und aus Cholin auch durch Oxydation erhalten werden kann. Seine Formel ist

$$N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot COOH \\ \equiv (CH_3)_3 \\ \diagdown OH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO \;^{1)} \\ \equiv (CH_3)_3 \\ \diagdown O \end{array} + H_2O.$$

[1] In dieser Formel ist das Betain als das Anhydrid der Verbindung von der erstern Formel gekennzeichnet.

**Nitrosubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.** Die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, welche die Gruppe $NO_2$ als Rest der salpetrigen Säure enthalten. Als solche sind sie mit den Äthern der salpetrigen Säure isomer. Man ist nun berechtigt, anzunehmen, daß das Stickstoffatom der $NO_2$-Gruppe in den Nitroverbindungen mit dem Kohlenwasserstoffrest verbunden ist. Die allgemeine Formel der Nitrokohlenwasserstoffe ist $R \cdot NO_2$.

Als allgemeine Bildungsweise der Nitrokohlenwasserstoffe gilt die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Haloide speziell Jodide der Alkoholradikale, z. B.

$$AgNO_2 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NO_2 \quad \text{(Nitroäthan).}$$

Nach dieser Reaktion können auch Nitroverbindungen mit mehreren Nitrogruppen erhalten werden, z. B. das Dinitroäthan aus Nitrobromäthan. Für eine Anzahl Nitroverbindungen gibt es aber spezielle, nicht näher zu erwähnende Bildungs- und Darstellungsarten.

Man unterscheidet primäre, sekundäre und tertiäre Nitroverbindungen. In den ersteren ist die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches höchstens nur mit einem einzigen organischen Rest verknüpft ist, z. B. $CH_3NO_2$ Nitromethan, $CH_3 \cdot CH_2NO_2$ Nitroäthan. In den sekundären Nitrokohlenwasserstoffen ist die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, an welchem noch zwei organische Reste haften, z. B. $(CH_3)_2CHNO_2$ $\beta$ Nitropropan, und in den tertiären Verbindungen haften an dem die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatom noch drei organische Reste, z. B. $(CH_3)_3CNO_2$ Tertiärnitrobutan. Die primären Nitroverbindungen enthalten also die Atomgruppe $\cdot CH_2NO_2$, die sekundären die Gruppe $:CHNO_2$ und die tertiären die Gruppe $\vdots CNO_2$.

Die Wasserstoffatome, welche in den primären und se-

kundären Nitroverbindungen neben der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom enthalten sind, haben nun besondere Funktionen: sie sind durch Metalle vertretbar (z. B. durch Natrium bei der Einwirkung von Natronlauge) und reagieren mit salpetriger Säure. Die erstere Eigenschaft gibt den Nitrokohlenwasserstoffen den Charakter einer Säure. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure (bzw. salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure) auf die primären Nitroverbindungen entstehen sog. Nitrolsäuren (a) und bei der Einwirkung auf die sekundären Verbindungen sog. Pseudonitrole (b):

$$\text{a)}\ CH_3 \cdot CH_2NO_2 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix}$$

(Äthylnitrolsäure) + $H_2O$,

$$\text{b)}\ (CH_3)_2CHNO_2 + NO \cdot OH = (CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown NO\end{matrix}$$

(Propylpseudonitrol) + $H_2O$.

Die Bildung der Nitrolsäuren und der Pseudonitrole ist mit für jede der beiden Bildungsformen charakteristischer Farbenerscheinung verbunden.

Die Nitrokohlenwasserstoffe sind ziemlich beständige, flüssige Verbindungen. Chemisch charakterisieren sie sich außer in dem Dargelegten noch dadurch, daß sie durch Reduktion (Einwirkung von nascierendem Wasserstoff) in Amidosubstitutionsprodukte übergehen, z. B. Nitroäthan in Äthylamin (s. S. 54). Die Metallverbindungen der Nitrokohlenwasserstoffe haben die Eigenschaft der Explodierbarkeit.

Speziell sei noch erwähnt, daß das Trinitromethan $CH(NO_2)_3$ den Namen Nitroform führt und das Nitrochloroform $C(NO_2)Cl_3$ den Namen Chlorpikrin.

**Verhältnismäßig weniger hervortretende Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.** Die unter den anorganischen

Verbindungen hervorgehobene Analogie zwischen Schwefel und Sauerstoff und zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen findet sich auch unter den organischen Verbindungen. Es entsprechen den Alkoholen die sog. Thioalkohole oder Merkaptane, widrig riechende Verbindungen, deren den Alkoholaten entsprechende Metallverbindungen Merkaptide heißen:

$C_2H_5 \cdot SH$ Äthylmerkaptan; $C_2H_5 \cdot SNa$ Natriumäthylmerkaptid.

Ferner entsprechen den Aminen die Phosphine und den Ammoniumbasen die Phosphoniumbasen, z. B.

$P(CH_3)H_2$ Methylphosphin,
$P(CH_3)_2H$ Dimetylphosphin,
$P(CH_3)_3$ Trimethylphosphin,
$P(CH_3)_4J$ Tetramethylphosphoniumjodid.

Das Arsen liefert wohl noch halogenhaltige Verbindungen von der Art $As(CH_3)Cl_2$ und $As(CH_3)_2Cl$ sowie Trialkylarsine und Arsoniumbasen, das Antimon dagegen nur Verbindungen mit drei Alkylen, z. B. $Sb(CH_3)_3$ Antimontrimethyl, Trimethylstibin, welche sich noch mit einem Molekül Halogenalkyl zu Salzen von Stiboniumbasen vereinigen können, z. B. $Sb(CH_3)_4J$ Tetramethylstiboniumjodid.

Gerade wie die Amine sich vom Typus Ammoniak ableiten lassen, so lassen sich andere Verbindungen, wie das vorauszusehen ist, vom Hydroxylamin, vom Hydrazin und vom Azoimid ableiten. Zur Erklärung der in einem der nächstfolgenden Abschnitte angeführten Eigenschaften der Aldehyde und Ketone sei nur erwähnt, daß auch die Abkömmlinge des Hydrazins $H_2N \cdot NH_2$ Hydrazine genannt werden, z. B. $CH_3 \cdot HN \cdot NH_2$ Methylhydrazin. — Außer mit den Elementen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon verbinden sich die Alkoholradikale auch mit Bor, Silicium und den Metallen, z. B. Zink, Quecksilber usw.

Solchen Verbindungen kommt vielfach die Eigenschaft zu, an der Luft entzündlich zu sein. Die Quecksilberverbindungen sind zudem höchst giftig. — Eine eigenartige Verbindung des Arsens entsteht beim Erhitzen von arseniger Säure $As_2O_3$ mit essigsaurem Kalium oder Natrium: das Kakodyloxyd $\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, in welchem die einwertige Gruppe $As(CH_3)_2$, das Kakodyl, enthalten ist. Das Kakodyloxyd und die anderen Kakodylverbindungen zeichnen sich durch sehr widerlichen Geruch aus.

**Anhydride der Alkohole. Äther.** Im weitern Sinne des Wortes versteht man unter Äthern diejenigen Verbindungen, welche durch Wasseraustritt zwischen Alkoholen allein oder zwischen Alkoholen und Säuren sich bilden, bzw. als in dieser Weise entstanden gedacht werden können[1]). Über die durch Wasseraustritt zwischen Alkoholen und Säuren hervorgehenden Äther, die sog. Ester, wird a. a. O. die Rede sein. Die Äther, welche durch Wasseraustritt innerhalb zweier Moleküle Alkohol entstehen, heißen kurzweg Äther und zerfallen in zwei Unterabteilungen; je nachdem die beiden Alkohole die gleichen oder verschiedene sind, unterscheidet man nämlich

einfache (z. B. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ Diäthyläther) und gemischte Äther (z. B. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ Äthylmethyläther).

Die Äther werden künstlich erhalten:

1. durch Erhitzen des betreffenden Alkohols mit konz.

[1]) Es ist immer zu berücksichtigen, daß es für die Verbindungen Bildungsarten geben kann, welche ihre Beziehung zu anderen Verbindungen nicht immer unmittelbar, sondern mehr mittelbar darlegen, wie dieses auch aus den Bildungsweisen der Äther hervorgeht.

Schwefelsäure in ausprobiertem Verhältnis; die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

a) $C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O \cdot SO_3H$ (Äthylschwefelsäure) $+ H_2O$,

b) $C_2H_5O \cdot SO_3H + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$; die Reaktionsgleichung zeigt, daß die Schwefelsäure nicht wasserentziehend auf den Alkohol einwirkt, sondern chemisch wirksam ist;

2. durch Erhitzen von Ätherschwefelsäuren mit Alkoholen; nach dieser Reaktion, welche nach der Gleichung 1b verläuft, lassen sich auch gemischte Äther erhalten, z. B. Methyläthyläther aus Methylschwefelsäure und Äthylalkohol;

3. durch Einwirkung der Natriumalkoholate auf die Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe (zweckmäßig auf die Alkyljodide): $C_2H_5ONa + C_2H_5J = (C_2H_5)_2O + NaJ$; auch nach dieser Reaktion lassen sich gemischte Äther erhalten: $C_2H_5ONa + CH_3J = {C_2H_5 \atop CH_3}\!\!>O + NaJ$;

4. durch Erhitzen der Alkylhaloide mit den Oxyden stark basischer Metalle, z. B. Natriumoxyd, Silberoxyd:

$$2\,C_2H_5J + Na_2O = (C_2H_5)_2O + 2\,NaJ.$$

Die Äther mit niederm Kohlenstoffgehalt sind flüssig mit Ausnahme des Methyläthers, welcher ein bei $-23^0$ verdichtbares Gas ist; die Äther mit hohem Kohlenstoffgehalt sind feste Verbindungen. Die Siedepunkte der Äther liegen tiefer als die Siedepunkte der entsprechenden Alkohole. Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren werden die Äther gespalten und zwar besonders in dem Sinne ${R \atop R}\!\!>O + HCl = ROH + RCl$, z. B. ${C_2H_5 \atop C_2H_5}\!\!>O + HCl = C_2H_5OH + C_2H_5Cl$, worauf eine weitere Einwirkung der Halogenwasser-

stoffsäure auf die entstandenen Produkte noch folgen kann, z. B. $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ usw.

Speziell möge von den Äthern nur der Äthyläther erwähnt werden, welcher auch Schwefeläther genannt wird und medizinische und große technische Anwendung findet. Er wird im großen durch Erhitzen eines Gemenges von 5 T. 80—90 prozentigen Alkohols mit 9 T. Schwefelsäure auf eine Temperatur von 140° und unter stetigem Zufließenlassen von Alkohol in das erhitzte Gemisch dargestellt. Das erhaltene Destillat wird zunächst gereinigt und dann abermals destilliert. — Alkohol- und wasserfreien Äther erhält man durch Destillation des gewöhnlichen Äthers mit metallischem Natrium, welches von dem Alkohol und Wasser unter Wasserstoffentwickelung gelöst wird. Der Äther siedet bei 35° und hat das spez. Gewicht 0,720 bei 15°; er ist eine wasserhelle Flüssigkeit; seine Mischung mit 3 T. Alkohol wird unter dem Namen Hoffmannstropfen angewendet. In 10 T. Wasser ist der Äther löslich; er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und ist selbst ein Lösungsmittel für sehr viele in Wasser unlösliche organische Verbindungen.

Wie die Thioalkohole den Alkoholen entsprechen, so entsprechen die Thioäther den Äthern. Von den Thioäthern kommen einige natürlich vor, z. B. das Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ als Hauptbestandteil des Knoblauchöls (des Öls von Allium sativum).

## Oxydationsprodukte der Alkohole.

**A. Aldehyde.** Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole unter der Voraussetzung, daß die Oxydation sich an demselben Kohlenstoffatom vollzogen hat, an welchem die Hydroxylgruppe des Alkohols gebunden war; sie haben zwei Wasserstoffatome weniger als der ent-

sprechende Alkohol[1]) und das Sauerstoffatom ist in ihnen mit seinen beiden Wertigkeiten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, wie dieses chemisch nachweisbar ist. Das mit dem Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom steht noch mit einem Wasserstoffatom in Bindung, so daß in den Aldehyden die Atomgruppierung $C\langle{}^{O}_{H}$ angenommen wird.

Natürlich kommt von den aliphatischen Aldehyden der Formaldehyd vor.

Künstlich werden die Aldehyde nach folgenden Methoden erhalten:

1. durch Oxydation der primären Alkohole durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder durch Überleiten der Dämpfe über eine glühende Platinspirale oder durch andere gelinde Oxydationsmittel: $2\,CH_3 \cdot C\langle{}^{OH}_{H_2} + O_2 = 2\,CH_3 \cdot C\langle{}^{O}_{H} + 2\,H_2O$;

2. durch trockene Destillation eines innigen Gemisches von ameisensaurem Kalk (oder Baryt) mit dem Kalksalz (oder Baryumsalz) einer andern einbasischen Säure: $(CH_3 \cdot COO)_2Ca$ [essigsaurer Kalk] + $(HCOO)_2Ca$ [ameisensaurer Kalk] $= 2\,CH_3 \cdot C\langle{}^{O}_{H}$ [Acetaldehyd] + $2\,CaCO_3$.

Bei dieser Reaktion wird der Wasserstoff der $C\langle{}^{O}_{H}$-Gruppe von der Ameisensäure (bzw. deren Calciumsalz) und der übrige Teil des Aldehyds von der Essigsäure (bzw. deren Calciumsalz) geliefert, entsprechend der Veranschaulichung:

$CH_3 \cdot COO \cdot Ca \cdot OOC \cdot CH_3$ essigsaures Calcium + $H \cdot COO \cdot Ca \cdot OOC \cdot H$ ameisensaures Calcium =

[1]) Daher die Ableitung des Wortes Aldehyd = Alcohol dehydrogenatus.

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO|O \,|\, Ca \cdot O|OC \cdot CH_3 \\ H|\,CO\; O \cdot Ca \,|\, O\; OC\,|\,H \end{array} = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + CaCO_3$$

$$+ CaCO_3 + CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix};$$

3. durch Reduktion der Säurechloride und Säureanhydride mit einem gelinden Reduktionsmittel (Natriumamalgam): $CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} + H_2 = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + HCl$.

Durch weitere Reduktion entsteht der dem Aldehyd entsprechende Alkohol (vgl. Alkohole).

Die Aldehyde sind teils flüchtige flüssige Verbindungen, teils (die von höherm Kohlenstoffgehalt) sind sie fest. Sie haben neutrale Reaktion.

Chemisch charakterisieren sich die Aldehyde durch ihr Verhalten gegen:

1. Oxydationsmittel, durch welche die dem Aldehyd entsprechende Säure entsteht: $2CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + O_2 = 2CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ (Essigsäure); die Oxydation gelingt schon durch eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, wobei das Silber metallisch als Spiegel niedergeschlagen wird;

2. Reduktionsmittel, durch welche der dem Aldehyd entsprechende Alkohol erhalten wird:

$CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + H_2 = CH_3 \cdot CH_2OH$, indem sich die doppelte Bindung des Sauerstoffs an Kohlenstoff löst, das Sauerstoffatom das eine und der Kohlenstoff das andere Wasserstoffatom aufnimmt;

3. Phosphorpentachlorid, durch welches das Sauerstoffatom durch 2 Chloratome ersetzt wird:

$CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + PCl_5 = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ Cl_2 \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + POCl_3$;

4. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche sich mit dem Aldehyd unter Wasseraustritt und unter Bildung eines Aldoxims (= Produkt mit Hydroxylamin) bzw. eines Hydrazons (= Produkt mit Phenylhydrazin) vereinigen:

$$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + NH_2OH = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ NOH \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + H_2O;$$

$$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \text{ (Phenylhydrazin)}$$

$$= CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + H_2O;$$

aus den Aldoximen und den Hydrazonen kann durch Kochen mit Säuren der Aldehyd wieder zurückgewonnen werden:

$$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ NOH \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + H_2O + HCl = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$$

$$+ NH_2OH \cdot HCl;$$

in vielen Fällen ist ein beliebtes Reagens das Semicarbazid (der Amidoharnstoff) geworden, welcher mit den Aldehyden sog. Semicarbazone bildet, auf welche Reaktion aber nicht näher eingegangen werden soll;

5. saures schwefligsaures Natrium, Blausäure und Ammoniak, welche sich direkt zum Aldehyd addieren:

$$\text{a) } CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + NaHSO_3 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} / OH \\ - SO_3Na \\ \diagdown H \end{smallmatrix},$$

$$\text{b) } CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + HNC = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} / OH \\ - CN \\ \diagdown H \end{smallmatrix},$$

$$\text{c) } CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + NH_3 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} / OH \\ - NH_2 \\ \diagdown H \end{smallmatrix};$$

aus den Bisulfitverbindungen (a) und aus den Aldehydammoniaken (c) können die Aldehyde durch Einwirkung von

Säuren, aus den Cyanhydrinen (b) durch Destillation oder durch Einwirkung von Alkalien wieder zurückgewonnen werden; die Cyanhydrine haben dadurch Bedeutung, daß sie sich zu Säuren verseifen lassen (vgl. Nitrile).

Außerdem haben die Aldehyde die Eigenschaft, eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder rot zu färben, durch Alkalien Verharzung zu erleiden, sich zu polymerisieren und sich zu kondensieren. Die Polymerisation erfolgt entweder unter Zusammentreten dreier Aldehydmoleküle oder einer noch größeren Zahl (vgl. Acetaldehyd). — Bei der Kondensation treten zwei Moleküle Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser zusammen, indem zuerst ein Additionsprodukt entsteht, welches das Molekül Wasser abgibt:

$$\text{a)}\ CH_3 \cdot C \Big\langle {}^{O}_{H} + CH_3 \cdot C \Big\langle {}^{O}_{H} = CH_3 \cdot C \Big\langle {}^{OH}_{H} {-\!\!-} CH_2 \cdot C \Big\langle {}^{O}_{H}\ \text{(Aldol)},$$

$$\text{b)}\ CH_3 \cdot C \Big\langle {}^{OH}_{H} {-\!\!-} CH_2 \cdot C \Big\langle {}^{O}_{H} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C \Big\langle {}^{O}_{H}\ \text{(Crotonaldehyd)} + H_2O\,.$$

Die Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu dem wasserabgebenden Additionsprodukt bezeichnet man auch (nach dem Vorgang der Bildung des Aldols) als Aldolkondensation; im allgemeinen aber versteht man unter Kondensationen diejenigen Vorgänge der Vereinigung mehrerer gleichartiger oder ungleichartiger Moleküle, bei welchen Wasseraustritt oder der Austritt eines andern Produktes (Salzsäure usw.) stattfindet. — Für gewöhnliche Fälle wird zum Nachweis der Aldehyde die Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung

(s. oben bei der Oxydation), mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung (sog. fuchsinschwefliger Säure) und mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure ausgeführt; letztere wird durch Aldehyde rot gefärbt. Es ist aber daran festzuhalten, daß bei diesen drei Reaktionen keine faßbaren Produkte entstehen; um zu einem faßbaren Produkt zu gelangen, bedient man sich der Reaktion mit Hydroxylamin (meist angewendet in alkalischer Lösung) oder mit Phenylhydrazin (meist angewendet in neutraler essigsaurer Lösung).

Speziell ist von den Aldehyden folgendes zu erwähnen:

Der Formaldehyd (Methylaldehyd) $HC\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$, Oxymethylen, welcher durch Überleiten eines Gemisches von Methylalkoholdämpfen und Luft über schwach glühende Kupferspiralen erhalten wird, ist ein zu einer Flüssigkeit verdichtbares, in Wasser lösliches Gas. Natürlich findet er sich als erstes Assimilationsprodukt der Pflanzen vor und aus ihm scheinen die Kohlenhydrate, wie sie in den Pflanzen auftreten, teilweise hervorzugehen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd entsteht Hexamethylentetramin $(CH_2)_6 N_4$. 3 Mol. Formaldehyd polymerisieren sich zu Trioxymethylen $(CH_2O)_3$; 6 Mol. Formaldehyd kondensieren sich bei Gegenwart von Kalk zu Fruktose, dem ersten künstlichen Zucker.

Eine 40—45 prozentige wässerige Lösung von Formaldehyd findet unter dem Namen Formalin und mit Formaldehyd getränkte Kieselgur unter dem Namen Formalith wegen ihrer desinfizierenden Wirkung Verwendung.

Der Acetaldehyd $CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ wird technisch aus dem Vorlauf von der Spiritusfabrikation gewonnen, im übrigen durch Oxydation von Äthylalkohol (mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure) erhalten. Er ist eine schon bei 20,8° siedende,

in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 0,8009 bei 0°. Seine Polymerisationsprodukte sind der Paraldehyd $\left(CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)_3$ und der Metaldehyd $\left(CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)_n$; der erstere, eine bei 124° siedende Flüssigkeit, entsteht aus dem gewöhnlichen Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure oder Chlorzink und geht beim Erhitzen (Destillieren) mit verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurück. Der Metaldehyd, ein weißer kristallinischer Körper, entsteht aus gewöhnlichem Aldehyd bei niederer Temperatur und Anwesenheit von Salzsäure oder Chlorzink und läßt sich gleichfalls in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandeln. — Die beiden Kondensationsprodukte, das Aldol und der Crotonaldehyd, sind oben erwähnt. — Der Acetaldehyd liefert mit Chlor ein sehr wichtiges Substitutionsprodukt, das Chloral $CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, dessen Hydrat, das Chloralhydrat $CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \cdot H_2O$ bzw. $CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, medizinische Anwendung findet. Das Chloral entsteht aus dem kristallisierbaren Chloralhydrat durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure:

$$CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown H\end{smallmatrix} = CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Das Chloralhydrat wird durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol bereitet; wenn schließlich beim Erhitzen kein Chlor mehr aufgenommen wird, wird das entstandene Chloralalkoholat $CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ durch Schwefelsäure zerlegt und das ge-

reinigte Chloral in Chloralhydrat (durch Zugabe der notwendigen Menge Wasser) übergeführt. Für den Prozeß der Chloralbildung durch die chlorierende und oxydierende Wirkung des Chlors sind mehrere Theorien aufgestellt worden, in denen der Bildung der andern bei der Chloralbereitung auftretenden Produkte Rechnung getragen wird; es scheint aber, daß folgende einfachere Formeln sich genügend theoretisch begründen lassen:

a) $CH_3 \cdot CH_2OH$ (Alkohol) $+ Cl_2 = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ (Aldehyd) $+ 2\ HCl$.

b) $CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + 3\ Cl_2 = CCl_3 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} + 3\ HCl$.

c) Das gebildete Chloral vereinigt sich mit vorhandenem Alkohol zu Chloralalkoholat. —

Das Chloral, eine flüssige Verbindung, verhält sich chemisch wie ein Aldehyd, indem es sich mit saurem schwefligsauren Natrium, Blausäure usw. verbindet. Von den Additionsprodukten sind mehrere medizinisch angewendet worden, z. B. die Produkte der Addition der Blausäure, des Formamids, des Ammoniaks und des Urethans.

Das medizinisch angewendete Crotonchloral ist Butylchloral (Trichlorbutylaldehyd) $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ und entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. — Von ungesättigten Aldehyden ist erwähnenswert das Acrolein und der Crotonaldehyd. Das Acrolein (Allylaldehyd) $CH_2 : CH \cdot C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ ist der Aldehyd des Allylalkohols bzw. der Acrylsäure; es wird durch Wasserentziehung aus dem Glyzerin erhalten $C_3H_5(OH)_3 = C_3H_4O + 2\ H_2O$, wenn Glyzerin mit saurem schwefelsauren Kalium destilliert wird. Das Acrolein stellt eine sehr stark riechende, bei 52° siedende

Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 0,841 bei 20° dar und bildet sich stets beim unvorsichtigen Erhitzen (Anbrennen) von Glyzerin und Fetten. — Der Crotonaldehyd ist diejenige Verbindung, welche als Kondensationsprodukt des Acetaldehyds bereits erwähnt ist; er ist flüssig, stechend riechend, siedet bei 104—105° und hat das spez. Gewicht 1,033 bei 0°.

**B. Ketone.** Die Ketone sind die ersten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole unter der Voraussetzung, daß die Oxydation sich an demselben Kohlenstoffatom vollzogen hat, an welchem die Hydroxylgruppe des Alkohols gebunden war; sie haben gleichfalls zwei Wasserstoffatome weniger als der entsprechende Alkohol, und das Sauerstoffatom ist gleichfalls mit seinen beiden Wertigkeiten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden; an diesem Kohlenstoffatom haftet aber kein Wasserstoff, sondern zwei Kohlenstoffreste, so daß in den Ketonen die Atomgruppierung $C \cdot CO \cdot C$ vorkommt. Darum muß das niedrigste Glied unter den Ketonen mindestens nur drei Kohlenstoffatome im Molekül besitzen.

Künstlich entstehen die Ketone nach folgenden zum größten Teile der Bildung der Aldehyde entsprechenden Methoden:

1. durch Oxydation der sekundären Alkohole:
$2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ (Isopropylalkohol) $+ O_2 = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Aceton) $+ 2\,H_2O$;

2. durch trockene Destillation eines innigen Gemisches der Kalk- oder Baryumsalze zweier verschiedener einbasischer Säuren (aber nicht Ameisensäure) oder eines einzigen (aber nicht des Calciumformiats); im erstern Falle entsteht ein Keton mit an der CO-Gruppe gebundenen verschiedenen Kohlenstoffresten (a), in dem andern Falle mit zwei gleichen (b):

**a)** $(CH_3 \cdot COO)_2Ca$ [essigsaures Calcium] $+ (C_2H_5 \cdot COO)_2Ca$ [propionsaures Calcium] $= 2\,CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ [Methyläthylketon] $+ 2\,CaCO_3$;

b) $(CH_3 \cdot COO)_2Ca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Aceton) $+ CaCO_3$.

Es vollziehen sich die Reaktionen entsprechend der Veranschaulichung

a) $CH_3 \cdot COO \cdot Ca \cdot OOC \cdot CH_3$ (essigsaures Calcium) $+ C_2H_5 \cdot COO \cdot Ca \cdot OOC \cdot C_2H_5$ (propionsaures Calcium)

$$= \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO|O \;|\; Ca \cdot O|OC \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \;|COO \cdot Ca|\; O\; OC \;|\; C_2H_5 \end{array} = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + CaCO_3$$

$+ CaCO_3 + CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$;

b) $\begin{array}{l} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{array} > Ca$ (essigsaures Calcium) =

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO|O \\ CH_3 \;|CO\,O \end{array} > Ca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3 .$$

Außer diesen beiden Methoden gibt es noch andere, welche wegen ihres komplizierten Verlaufs nicht weiter erörtert werden sollen (s. Acetessigester S. 110).

Die Ketone sind teils Flüssigkeiten, teils (die kohlenstoffreichern) feste Körper.

Chemisch charakterisieren sich die Ketone durch ihr

1. negatives Verhalten gegen Oxydationsmittel, weshalb eine ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert wird,

2. Verhalten gegen Reduktionsmittel (Bildung sekundärer Alkohole),

3. Verhalten gegen Phosphorpentachlorid (Ersatz von O durch $Cl_2$),

4. Verhalten gegen Hydroxylamin [Bildung eines Ketoxims, z. B. $(CH_3)_2C{:}NOH$], gegen Phenylhydrazin [Bildung eines Hydrazons, z. B. $(CH_3)_2C{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$] und gegen Semicarbazid (vgl. Adehyde),

5. Verhalten gegen Blausäure, welche sich direkt an das

Keton anlagert, z. B. $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}/OH\\ \backslash CN\end{smallmatrix}$, während eine Anlagerung von saurem schwefligsauren Natrium nur bei einzelnen Ketonen erfolgt und Ammoniak auf die Ketone in anderer Weise als auf die Aldehyde wirkt.

Fuchsinschweflige Säure wird durch Ketone nicht verändert. Die Fähigkeit, sich zu kondensieren, kommt den Ketonen dagegen zu und zwar kondensieren sich speziell beim Aceton a) 2 Moleküle zu einem Molekül Mesityloxyd: $2(CH_3)_2CO = C_6H_{10}O + H_2O$, b) 3 Moleküle zu einem Molekül Phoron: $3(CH_3)_2CO = C_9H_{14}O + 2H_2O$, c) 3 Moleküle zu einem Molekül Mesitylen: $3(CH_3)_2CO = C_9H_{12} + 3H_2O$. Das Mesitylen ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff (vgl. später) und entsteht gleichfalls aus Mesityloxyd und Phoron beim Destillieren mit Schwefelsäure, so daß man für die Kondensation des Acetons zu Mesitylen die beiden anderen Kondensationsprodukte als Zwischenstufen betrachten muß. Die charakteristische Entstehung einer aromatischen Verbindung aus 3 Molekülen eines aliphatischen Ketons zeigt sich auch bei anderen Ketonen und ketonartigen Verbindungen. — Eine eigenartige Kondensation erfolgt bei der Reduktion der Ketone mit nascierendem Wasserstoff; neben dem sekundären Alkohol können sich hier sog. Pinakone bilden, welche zu dem sekundären Alkohol in folgendem am Aceton erörterten Verhältnisse stehen:

| $(CH_3)_2CO$ | $(CH_3)_2CHOH$ | $(CH_3)_2COH$ |
|---|---|---|
| Aceton | Isopropylalkohol | \| |
| | | $(CH_3)_2COH$ |
| | | Pinakon. |

Speziell ist über die Ketone, deren niedrigstes Glied das Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ist, welches durch Destillation von essigsaurem Kalk und als Nebenprodukt bei der Holzessigfabrikation gewonnen wird, nichts Weiteres zu erwähnen.

In direkter Beziehung zu dem Aceton steht das als Schlafmittel angewendete Sulfonal, welches in zwei Phasen erhalten wird:

a) zunächst wird (durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Merkaptan $C_2H_5 \cdot SH$ und Aceton) das sog. Äthylmerkaptol dargestellt:

$$(CH_3)_2CO + 2\,C_2H_5 \cdot SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O;$$

b) das gereinigte Merkaptol wird mit übermangansaurem Kalium zu Sulfonal oxydiert:

$$(CH_3)_2\,C\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix} + 2\,O_2 = (CH_3)_2\,C\begin{matrix}\diagup SO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown SO_2 \cdot C_2H_5\end{matrix} =$$

$$(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2\,.$$

Wegen des Vorhandenseins der Sulfongruppe $SO_2$ nennt man das Sulfonal auch Disulfonäthyldimethylmethan.

**C. Einbasische Säuren.** Es ist schon an anderer Stelle gesagt worden, daß die Säuren die zweiten Oxydationsprodukte der primären Alkohole, also die einzigen Oxydationsprodukte der Aldehyde unter der Voraussetzung sind, daß die Oxydation sich an demselben Kohlenstoffatom vollzieht, an dem in den primären Alkoholen und in den Aldehyden das Sauerstoffatom haftet. In den einbasischen Säuren muß darum die Atomgruppierung $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ enthalten sein, die aus der Atomgruppierung $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$ der Aldehyde hervorgeht. Man nennt nun die Gruppe $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$, welche im folgenden einfach COOH geschrieben wird, die Carboxylgruppe und betrachtet im allgemeinen alle Verbindungen als Säuren, welchen der Gehalt einer oder mehrerer Carboxylgruppen zuzusprechen ist. Eine mehrbasische Säure enthält also mehrere derartiger Gruppen. Doch ist daran festzuhalten, daß der saure Cha-

rakter einer Verbindung noch nicht berechtigt, die Verbindung eine Säure zu nennen und ihr eine Carboxylgruppe zuzuschreiben, da auch andere Verbindungen (z. B. Nitrokohlenwasserstoffe) saure, durch das Vorhandensein bestimmter Gruppen (z. B. der Nitrogruppe) bedingte Eigenschaften haben können. Die Annahme einer Carboxylgruppe in einer Verbindung, also der Charakter einer wahren (d. h. sog. Carbon-) Säure, ergibt sich allein aus den Bildungs- und Zersetzungsweisen und den unten dargelegten chemischen Eigenschaften.

Von den einbasischen Säuren kommen einige natürlich vor teils in freiem Zustande, teils in Bindung mit Alkoholen als Säureester. Die niederen einbasischen Säuren sind Flüssigkeiten, die höhern feste Verbindungen. Die einbasischen Säuren mit gesättigter Kohlenstoffbindung werden nach dem Vorkommen einer Anzahl derselben in den Fetten als Fettsäuren oder Säuren der Fettsäurereihe bezeichnet und haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O_2$; die ungesättigten Säuren, deren Kohlenwasserstoffe die Olefine sind, heißen nach ihren Hauptrepräsentanten, der Acrylsäure und Ölsäure, Säuren der Acrylsäure- oder der Ölsäurereihe; sie haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$. Außer diesen gibt es noch wasserstoffärmere Säuren. Die Siedepunkte und Schmelzpunkte der Säuren steigen mit steigendem Kohlenstoffgehalt, und zwar nimmt bei den Säuren der Fettsäurereihe der Siedepunkt für jedes höhere Glied der Reihe um ungefähr 20—21° zu.

In allen Säuren, sowohl in denen der Fettsäure- wie der Ölsäurereihe, läßt sich der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metalle unter Bildung von Salzen (z. B. essigsaurem Natrium) und durch Alkoholradikale unter Bildung von Säureestern (z. B. Essigäther) vertreten. Daß auf mittelbarem Wege die Säuren wieder in Alkohole zurückverwandelt werden können, ist a. a. O. dargelegt.

I. Säuren der Fettsäurereihe.

Ameisensäure $HCOOH = CH_2O_2$
Essigsäure $CH_3 \cdot COOH = C_2H_4O_2$
Propionsäure $C_2H_5 \cdot COOH = C_3H_6O_2$
Buttersäure $C_3H_7 \cdot COOH = C_4H_8O_2$
Valeriansäure $C_4H_9 \cdot COOH = C_5H_{10}O_2$
Capronsäure $C_7H_{15} \cdot COOH = C_8H_{16}O_2$
Laurinsäure $C_{11}H_{21} \cdot COOH = C_{12}H_{24}O_2$
Myristinsäure $C_{13}H_{27} \cdot COOH = C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH = C_{16}H_{32}O_2$
Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH = C_{18}H_{36}O_2$
Arachinsäure $C_{19}H_{39} \cdot COOH = C_{20}H_{40}O_2$.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Säuren der Fettsäurereihe sind:

1. die Oxydation der primären Alkohole und Aldehyde:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + O_2 = CH_3 \cdot C\begin{matrix}/\!\!/O \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O;\ 2CH_3 \cdot C\begin{matrix}/\!\!/O \\ \diagdown H\end{matrix} + O_2 = 2\,CH_3 \cdot C\begin{matrix}/\!\!/O \\ \diagdown OH\end{matrix},$$

2. das Verseifen der entsprechenden Nitrile (Alkylcyanide) mit Säuren oder Alkalien:
$CH_3 \cdot CN$ (Acetonitril) $+ 2\,H_2O = CH_3COOH + NH_3$, wobei entweder das Ammoniak (beim Verseifen mit Säuren) oder die entstandene Säure (beim Verseifen mit Alkalien) gebunden wird:

$$CH_3 \cdot CN + 2\,H_2O + HCl = CH_3 \cdot COOH + NH_4Cl;$$
$$CH_3 \cdot CN + H_2O + KOH = CH_3 \cdot COOK + NH_3,$$

3. das Verseifen der natürlich vorkommenden Äther der Fettsäuren, der Fette und Öle, durch Alkalien, Säuren oder überhitzten Wasserdampf,

4. die Umwandlung der Derivate der Fettsäuren: der

Säureanhydride, Säurechloride, Säureamide, Oxysäuren und halogensubstituierten Säuren (vergl. später),

5. die Einwirkung von Kohlensäure auf die Kalium- und Natriumverbindungen der Kohlenwasserstoffe, welche die Eigenschaft haben, Kohlensäure zu absorbieren: $C_2H_5Na$ (Äthylnatrium) + $CO_2 = C_2H_5 \cdot COONa$ (propionsaures Natrium),

6. die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumalkoholate, welche die Eigenschaft haben, Kohlenoxyd zu absorbieren: $C_2H_5ONa + CO = C_2H_5 \cdot COONa$,

7. die Reduktion der ungesättigten Säuren mit nascierendem Wasserstoff:
$CH_2 : CH \cdot COOH$ (Acrylsäure) + $H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Propionsäure).

Außer den erwähnten allgemeinen Bildungsweisen gibt es noch die aus dem Acetessigester und Malonsäureester bzw. deren Homologen, welche aber hier nur angedeutet werden sollen. Beide Methoden kommen häufig zur Anwendung (vergl. S. 110).

II. Säuren der Ölsäurereihe.

Acrylsäure $C_2H_3 \cdot COOH = C_3H_4O_2$
Crotonsäure $C_3H_5 \cdot COOH = C_4H_6O_2$
Angelikasäure $C_4H_7 \cdot COOH = C_5H_8O_2$
Brenzterebinsäure $C_5H_9 \cdot COOH = C_6H_{10}O_2$
Ölsäure $C_{17}H_{33} \cdot COOH = C_{18}H_{34}O_2$
Erukasäure $C_{21}H_{41} \cdot COOH = C_{22}H_{42}O_2$.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Säuren der Ölsäurereihe entsprechen teils denen der Säuren der Fettsäurereihe: Bildung durch Oxydation der ungesättigten Alkohole und Aldehyde (Allylalkohol und Acrolein geben Acrylsäure), durch Verseifen der Nitrile (Allylcyanid $C_3H_5 \cdot CN$ gibt

Crotonsäure) und aus den mit ungesättigten Radikalen substituirten Acetessigestern und Malonsäureestern; teils entstehen die ungesättigten Säuren der Ölsäurereihe nach Analogie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (vgl. dieselben) durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die monohalogenisierten Fettsäuren ($CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH + KOH = CH_2 : CH \cdot COOH + KJ + H_2O$). Auch Oxysäuren können unter Wasserabspaltung in ungesättigte Säuren übergehen. Die unter 5 und 6 bei den Fettsäuren genannten Bildungsweisen kommen hier nicht in Betracht.

Als ungesättigte Verbindungen haben die Säuren der Ölsäurereihe die Eigenschaft, die Halogene, die Halogenwasserstoffsäuren und Wasserstoff zu addieren; durch die Addition des Wasserstoffs werden die entsprechenden Säuren der Fettsäurereihe gebildet, z. B. Propionsäure aus Acrylsäure, Buttersäure aus Crotonsäure, Valeriansäure aus Angelikasäure, Stearinsäure aus Ölsäure. Beim Verschmelzen mit Alkalien (Ätzkali, Ätznatron) tritt Spaltung des Moleküls und zwar meist an der Stelle der doppelten Bindung ein; es entstehen infolge von Oxydation zwei Säuren der Fettsäurereihe, eine Reaktion, welche mitunter zur Erkennung der Struktur der ungesättigten Säuren verwendet werden kann:

$CH_2 : CH \cdot COOH$ (Acrylsäure) $+ 2\,KOH = HCOOK$ (ameisensaures Kalium) $+ CH_3 \cdot COOK$ (essigsaures Kalium) $+ H_2$; $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ ($\alpha$ Crotonsäure) $+ 2\,KOH = 2\,CH_3 \cdot COOK + H_2$; $C_{18}H_{34}O_2$ (Ölsäure) $+ 2\,KOH = CH_3 \cdot COOK + C_{16}H_{31}O_2K$ (palmitinsaures Kalium) $+ H_2$.

Speziell ist über die Säuren folgendes zu erwähnen.

Die Ameisensäure, deren Salze Formiate genannt werden, findet sich im freien Zustande u. a. in den Ameisen und den Brennesseln, aus denen sie gewonnen werden kann.

Künstlich wird sie nach den allgemeinen Methoden erhalten: durch Oxydation des Methylalkohols, durch Zersetzung der Blausäure (d. i. ihres Nitrils $HNC + 2H_2O = HCOOH + NH_3$), durch Einwirkung der Kohlensäure auf Kalium bei Gegenwart von Feuchtigkeit ($3CO_2 + 4K + H_2O = 2HCOOK + K_2CO_3$) und durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natronkalk bei ca. 200—220° ($CO + NaOH = HCOONa$). Außerdem entsteht Ameisensäure noch bei vielen Reaktionen: durch Erhitzen der Oxalsäure ($C_2H_2O_4 = HCOOH + CO_2$), durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Chloroform ($CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 3KCl + 2H_2O$) usw. — Dargestellt wurde die Ameisensäure früher ausschließlich durch Erhitzen des Glyzerins mit Oxalsäure auf 100—110°, wobei die Säure abdestillierte. Wenn keine Ameisensäure mehr übergeht, wird neue Oxalsäure hinzugegeben und infolgedessen durch fortgesetzte Destillation eine weitere Menge von Ameisensäure gewonnen. Denn bei dieser Reaktion wird alles Glyzerin zurückgebildet, so daß theoretisch mit einer kleinen Menge Glyzerin eine unbeschränkte Menge Oxalsäure auf Ameisensäure verarbeitet werden könnte. Die Rolle des Glyzerins erinnert an die Rolle der Schwefelsäure bei der Ätherbildung. Das Glyzerin greift in folgender Weise in die Reaktion ein:

a)

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{c}COOH\\ |\\ COOH\end{array}} = \underset{\text{Glyzerinmonoformiat}}{C_3H_5(OH)_2 \cdot OOCH} + CO_2 + H_2O$$

b) $C_3H_5(OH)_2 \cdot OOCH + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + HCOOH$.

Erfahrungsgemäß kann man auf diese Weise aus 1 Kilogramm Glyzerin und 60 Kilogramm kristallisierter Oxalsäure $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ gegen 40 Kilogramm 55 prozentige Ameisensäure gewinnen. — Technisch wird ameisensaures Natrium (und hieraus die Ameisensäure) neuerdings durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf gepulvertes Ätznatron be-

reitet (Goldschmidtsches Verfahren). — Wasserfreie Ameisensäure erhält man durch Zersetzung des ameisensauren Bleis, welches durch Neutralisieren der wässerigen Ameisensäurelösung mit Bleicarbonat und Kristallisieren des Produktes erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff: $(HCOO)_2Pb + H_2S = PbS + 2\,HCOOH$.

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stark sauer riechende, unter 0° erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt 99°. Sie löst sich in Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen auf. Der Ameisenspiritus der Apotheken stellt eine solche Lösung in verdünntem Weingeist dar. Die Lösungen der Salze der edlen Metalle werden durch Ameisensäure reduziert, indem die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert wird: $2\,HCOOH + O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Ameisensäure unter Kohlenoxydbildung zerlegt: $HCOOH = CO + H_2O$.

Die Essigsäure findet sich sowohl im Tier- wie im Pflanzenkörper vor, bzw. wird sie in demselben gebildet. Künstlich wird sie nach den allgemeinen Methoden durch Oxydation des Weingeists, Verseifen des Acetonitrils $CH_3 \cdot CN$, Einwirkung der Kohlensäure auf Methylnatrium $CH_3Na$ und durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriummethylat $CH_3ONa$ erhalten. Außerdem entsteht sie bei der Oxydation und beim Verschmelzen mit Kali aus vielen kohlenstoffreichen Verbindungen sowie bei der trockenen Destillation des Holzes. Für die Darstellung kommt nur allein die auf der Oxydation des Weingeists beruhende Methode oder die durch Holzdestillation in Betracht.

Daß gegorene Getränke beim Stehen an der Luft sauer werden, ist eine sehr alte Erfahrung. Es geschieht dieses Sauerwerden infolge der sog. Essiggärung, bei welcher ein oxydierend wirkendes Enzym, eine Oxydase (s. Fermente) des Essigpilzes (Mycoderma aceti), dessen Keime sich stets

in der Luft befinden, die Rolle eines Sauerstoffüberträgers übernimmt. Heute verfährt man nun wohl ausschließlich nach dem sog. Schnellessigverfahren, bei welchem man die alkoholische Flüssigkeit, das sog. Essiggut, welche 6—10% Alkohol enthält, über mit Essigsäure befeuchtete Hobelspäne langsam fließen läßt.

Die Hobelspäne befinden sich in eigenartig durchlöcherten Fässern, welche die genügende Luftzufuhr gestatten, während durch die Späne eine feine Verteilung des Essiggutes erzielt wird. Nach wiederholtem Passieren der Essigbildner d. i. jener Fässer ist die Säuerung des Essiggutes vollendet. Das Produkt ist der Essig, d. h. eine verdünnte, durch Extraktivstoffe gefärbte Essigsäure. — Je nach der Natur des Essiggutes unterscheidet man Spritessig, Weinessig, Bieressig usw. Solcher Essig enthält bis zu 13% Essigsäure.

Bei der Destillation des Holzes wird ein wässeriges Destillat erhalten, welches nach der Klärung den rohen Holzessig darstellt. Als Ausgangsmaterialien dienen hauptsächlich Laubhölzer (Eichen, Birken, Rotbuchen), während die Nadelhölzer neben Holzessig noch Terpentinöl (Kienöl) liefern. Zur Darstellung reinerer Essigsäure wird der Holzessig mit Soda oder Kalk neutralisiert, wobei sich Teer ausscheidet, das Acetat durch Kristallisation gereinigt und aus dem durch Schmelzung von den höhern Fettsäuren befreiten essigsauren Natrium oder Calcium durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure gewonnen. — Als Speiseessig läßt sich der Holzessig nicht verwerten, sondern nur zur Darstellung reiner Holzessigsäure und essigsaurer Salze.

Wasserfreie Essigsäure, sog. Eisessig, wird durch Destillation von entwässertem essigsauren Natrium mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Sie ist eine farblose, stechend riechende, bei niederer Temperatur erstarrende Flüssigkeit. Die erstarrte Essigsäure schmilzt bei 16—17°. Der Eisessig ist für viele Körper ein vorzügliches Lösungsmittel.

Die Salze der Essigsäure heißen Acetate. Dieselben werden entweder durch Lösen der Metallcarbonate oder der Metalloxyde in Essigsäure und Eindampfen zur Kristallisation erhalten. Von den Salzen haben viele Anwendung gefunden. Speziell sei erwähnt, daß das essigsaure Blei auch den Namen Bleizucker führt. — Bleiessig ist eine Lösung von basischem Bleiacetat in Wasser und wird durch geeignetes Lösen von Bleioxyd und Bleiacetat in Wasser bereitet. Der Bleiessig wird durch gewöhnliches Wasser (infolge des Kohlensäure- 2c. Gehaltes desselben) stark getrübt; solches Gemisch nennt man Bleiwasser. — Basische Kupferacetate heißen Grünspan. — Das Schweinfurter Grün ist eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Cu(AsO_2)_2$. — Die Lösungen von essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Aluminium werden beim Erhitzen unter vollständiger Ausscheidung des Eisens und des Aluminiums getrübt. — Die essigsauren Salze werden an dem Auftreten von Essigäther (s. d.) beim Erhitzen derselben mit Schwefelsäure und Alkohol erkannt. —

Die Propionsäure findet sich neben der Essigsäure und einigen anderen Säuren der Fettsäurereihe unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes. Sonst wird sie nach den üblichen Methoden erhalten. Sie ist eine stark riechende, bei 140° siedende Flüssigkeit.

Von der Buttersäure gibt es zwei Isomere: die normale Buttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und die Isobuttersäure $(CH_3)_2 : CH \cdot COOH$. Die erstere findet sich im freien und im gebundenen Zustande im Tier- und Pflanzenreich vor; als Buttersäure-Glyzerinester ist sie in der Butter als wesentlicher Bestandteil derselben enthalten, bei deren Zersetzung sie sich durch den „ranzigen“ Geruch kenntlich macht; als Hexylester ist die Buttersäure ein Bestandteil des Öls von Heracleum giganteum, als Oktylester des Öls von

Pastinaca sativa; sie tritt auch bei der sog. Buttersäuregärung des Zuckers, der Stärke und der Milchsäure auf und wird sonst nach den üblichen Methoden erhalten. — Die Isobuttersäure ist in freiem Zustande im Johannisbrote (den Schoten von Siliqua dulcis), als Oktylester im Öl von Pastinaca sativa und als Äthylester im Crotonöl enthalten und entsteht im übrigen nach den üblichen Methoden. Das Calciumsalz der Buttersäure unterscheidet sich dadurch von dem der Isobuttersäure, daß es beim Erhitzen der wässerigen konzentrierten Lösung zum Teil ausgeschieden wird, während der isobuttersaure Kalk in heißem Wasser reichlicher löslich ist als in kaltem.

Die beiden Buttersäuren sind Flüssigkeiten. Da die gewöhnliche Buttersäure die einzige in den Fetten und Ölen auftretende flüchtige Fettsäure ist, so hat man dieses zur Wertbestimmung der Butter benutzt. Zu dem Zweck wird die nach dem Verseifen der Butter aus der entstandenen Seife abgeschiedene Buttersäure abdestilliert und dann quantitativ bestimmt.

Von der Valeriansäure existieren vier Isomere, von welchen die Isovaleriansäure $(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ in der Baldrianwurzel, sowie in sonstigen Pflanzen und im Tierreich auftritt. Sie charakterisiert sich durch den baldrianähnlichen Geruch und ist eine bei 174° siedende Flüssigkeit.

Die Palmitinsäure kristallisiert in Nadeln und schmilzt bei 62°; die Stearinsäure kristallisiert in Blättchen und schmilzt bei 69,2°; beide Säuren bilden in Verbindung mit Glyzerin als Glyzerinester den Hauptbestandteil der festen tierischen Fette. Da das Stearin der Stearinkerzen durch Verseifung der festen Fette gewonnen wird, so ist dieses sog. Stearin nichts anderes als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure.

Früher unterschied man noch eine in den Fetten vorkommende

Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$; dieselbe stellt aber ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure dar. Eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ läßt sich aber künstlich durch Verseifen des Cetylcyanids $C_{16}H_{33}CN$ erhalten. Es scheint, daß überhaupt höhere Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen natürlich nicht vorkommen. —

Bezüglich der ungesättigten Säuren sei erwähnt, daß die Acrylsäure und Crotonsäure nach den allgemeinen Methoden durch Oxydation ihrer entsprechenden Alkohole und Aldehyde usw. erhalten werden. — Die Angelikasäure findet sich frei in der Angelikawurzel (Angelica archangelica) neben Valeriansäure. — Die Ölsäure bildet als Glyzerinester den Hauptbestandteil der weichen Fette und der fetten Öle; sie ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft sich oxydiert und dann einen ranzigen Geruch annimmt. Durch salpetrige Säure entsteht aus Ölsäure eine isomere kristallinische Verbindung, die Elaidinsäure (s. Öle).

Wasserstoffärmere Säuren sind auch die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ in den trocknenden Ölen (als Glyzerinester) und die üblicherweise neben der Ölsäure zu erwähnende, sauerstoffreichere Rizinusölsäure $C_{18}H_{32}O_3$ im Rizinusöl (als Glyzerinester); die Schwefelsäureverbindung der letztern, die Rizinusschwefelsäure $C_{18}H_{33}O_2 \cdot O \cdot SO_3H$, ist im Türkischrotöl der Färber enthalten.

**Säurehaloide, Säureanhydride, Säureamide.** Die Säurehaloide sind die Verbindungen der Säureradikale mit den Halogenen. Unter den Säureradikalen versteht man den Rest, welcher nach Abzug der Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe übrig bleibt: $CH_3 \cdot CO$ (Acetyl) = $CH_3 \cdot COOH$ minus OH usw. Man kann sich diese Verbindungen aus den Säuren einerseits und den Halogenwasserstoffsäuren andererseits entstanden denken, wie sie umgekehrt durch Auf-

nahme eines Moleküls Wasser in Säuren und Halogenwasserstoffsäuren zerfallen: $CH_3 \cdot COCl$ (Acetylchlorid) $+ H_2O = CH_3 \cdot COOH + HCl$. Dementsprechend können die Säurechloride auch durch Einwirkung der Salzsäure auf die Säuren bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd als wasserentziehendem Mittel gewonnen werden:

$$CH_3 \cdot COOH + HCl + P_2O_5 = CH_3 \cdot COCl + 2HPO_3$$

(Metaphosphorsäure). Sonst werden die Chlor- und Bromphosphorverbindungen oder amorpher Phosphor und Chlor bzw. Brom auf die Säuren oder deren Alkalisalze einwirken gelassen:

a) $CH_3 \cdot COOH + PCl_5 = CH_3 \cdot COCl + POCl_3 + HCl$,

b) $3\ CH_3 \cdot COOH + PCl_3 = 3\ CH_3 \cdot COCl + H_3PO_3$

c) $2\ CH_3 \cdot COOK + POCl_3 = 2\ CH_3 \cdot COCl + KPO_3 + KCl$.

Die Säurejodide werden durch Einwirkung des Jodphosphors auf die Säureanhydride bereitet. — Die Säurehaloide (= Haloidanhydride der Säuren) zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus, indem es leicht gelingt, vermittelst derselben das Säureradikal in andere Verbindungen einzuführen.

Die Säureanhydride leiten sich von den Säuren in derselben Weise ab wie die Äther von den Alkoholen. Eine solche Anhydridbildung erfolgt bei den Säuren durch wasserentziehende Agentien indes nur unvollkommen oder gar nicht, auch werden die Säureanhydride durch Wasser und Alkalien (im Gegensatz zu den Äthern) leicht zersetzt:

$$(CH_3 \cdot CO)_2O + H_2O = 2\ CH_3 \cdot COOH.$$

Man unterscheidet wie bei den Äthern einfache und gemischte Säureanhydride. Man erhält die Säure-

anhydride entweder durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

$CH_3 \cdot COOK + CH_3 \cdot COCl = (CH_3 \cdot CO)_2O + KCl$ oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die trockenen Alkalisalze der Säuren:

$4\ CH_3 \cdot COOK + POCl_3 = 2(CH_3 \cdot CO)_2O + 3\,KCl + KPO_3$, eine Reaktion, welche auf der Grundlage der zuerst erwähnten beruht, das Säurechlorid aber nicht fertig gebildet, sondern nach der Reaktion c bei den Säurechloriden entstehend anwenden und darum auf ein Mol. Phosphoroxychlorid nicht 2 sondern 4 Mol. Salz gebrauchen läßt.

Die **Säureamide** sind Verbindungen der Säureradikale mit dem Ammoniakrest $NH_2$. Es leiten sich diese Verbindungen also vom Ammoniak $NH_3$ durch Vertretung eines Wasserstoffatoms des letzteren durch ein einwertiges Säureradikal ab, z. B. $CH_3 \cdot CONH_2$ Acetylamid (genannt Acetamid).

Die Säureamide entstehen:

1. durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Säurechloride: $CH_3 \cdot COCl + 2\,NH_3 = CH_3 \cdot CONH_2 + NH_4Cl$;

2. durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Säureanhydride: $(CH_3 \cdot CO)_2O + 2\,NH_3 = CH_3 \cdot CONH_2$ (Acetamid) $+ CH_3 \cdot COONH_4$ (essigsaures Ammonium);

3. durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Säureester: $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ (Essigäther) $+ NH_3 = CH_3 \cdot CONH_2 + C_2H_5OH$ (Alkohol);

4. durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Säuren: $CH_3 \cdot COONH_4$ (essigsaures Ammonium) $= CH_3 \cdot CONH_2 + H_2O$;

5. durch teilweise Verseifung der Nitrile, darum auch beim Verseifen der Nitrile als Nebenprodukte: $CH_3 \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CONH_2$.

Als Abkömmlingen des Ammoniaks haftet den Säureamiden die basische Natur zwar an, aber in geringerem Grade als den Aminbasen, z. B. $CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HNO_3$ salpetersaures Acetamid. Andererseits macht der Säurerest die Verbindungen befähigt, sich mit Metalloxyden unter Wasseraustritt zu vereinigen, d. h. sich jenen Metalloxyden gegenüber wie eine Säure zu verhalten, z. B. $(CH_3 \cdot CONH)_2Hg$ Quecksilberacetamid. — Gegen salpetrige Säure verhalten sich die Säureamide gerade wie die primären Aminbasen, indem die $NH_2$-Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt wird: $CH_3 \cdot CONH_2 + HNO_2 = CH_3 \cdot COOH + N_2 + H_2O$. Gegen Alkalilauge verhalten sich die Säureamide wie die Säurechloride, indem unter Aufnahme der Elemente des Alkalioxydhydrats freies Ammoniak und die entsprechende Säure bzw. deren Alkalisalz entsteht: $CH_3 \cdot CONH_2 + KOH = CH_3 \cdot COOK + NH_3$; eine solche Zersetzung erfolgt auch beim Kochen mit Säuren: $2\,CH_3 \cdot CONH_2 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,CH_3 \cdot COOH + (NH_4)_2SO_4$, beides entsprechend der Aufnahme der Elemente des Wassers nach der allgemeinen Gleichung: $CH_3 \cdot CONH_2 + H_2O = CH_3 \cdot COOH + NH_3$, während durch Phosphorpentoxyd (und Phosphorpentachlorid) den Säureamiden ein Molekül Wasser entzogen wird und aus ihnen die Nitrile der betreffenden Säuren entstehen: $CH_3 \cdot CONH_2 + P_2O_5 = CH_3 \cdot CN$ (Acetonitril) $+ 2HPO_3$ (Metaphosphorsäure). Letztere Reaktion stellt die Säureamide als Zwischenglieder zwischen den Säurenitrilen und den Ammoniumsalzen der Säuren dar, was sich besonders auch aus den Bildungsweisen 4 und 5 ergibt.

In den Säureamiden sind die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe noch durch Säureradikale, z. B. $(CH_3 \cdot CO)_2NH$, $(CH_3 \cdot CO)_3N$, durch Alkoholradikale, z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, $CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ und halb durch Säureradikale halb durch Alkoholradikale vertretbar, z. B. $(CH_3 \cdot$

$CO)_2NC_2H_5$. Derartige Verbindungen werden aber nicht unmittelbar aus den Säureamiden erhalten.

Die Säurehaloide, die Säureanhydride und die Säureamide werden in der Weise benannt, daß dem Namen das von der lateinischen Benennung abgeleitete Wort für das Radikal eingefügt wird (z. B. Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid für das Chlorid der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, ferner Acetanhydrid, Acetamid, Propionamid), oder man bedient sich auch des deutschen Namens für die Säure und fügt demselben den erklärenden Zusatz ob Chlorid, Anhydrid oder Amid bei (z. B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureamid usw.).

Speziell sei erwähnt, daß das Acetylchlorid eine bei 55° siedende, stechend riechende Flüssigkeit ist, welche durch Wasser unter Bildung von Essigsäure und Salzsäure zersetzt wird; das Essigsäureanhydrid siedet bei 137° und wird durch Wasser gleichfalls zerlegt unter Bildung von 2 Molekülen Essigsäure. Das Acetamid ist in Wasser löslich und kristallisiert in Nadeln, welche bei 82—83° schmelzen. — Das Chlorid und das Anhydrid der Ameisensäure sind nicht bekannt.

**Äther der Säuren, Säureäther, Säureester.** Sowohl die Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure usw.) wie die organischen Säuren verbinden sich mit den Alkoholen unter Wasseraustritt zu den sog. Säureäthern oder Säureestern. Diese Verbindungen sind also gleichsam Salze der Säuren, indem das basische (vertretbare) Wasserstoffatom der Säure durch ein Alkoholradikal vertreten ist. Von den Estern mit organischer Säure kommen sehr viele natürlich vor.

Die Säureester werden bereitet:

1. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkohole oder die Alkoholate: $SO_2Cl_2$ (Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid) $+ 2\,C_2H_5OH = SO_2(OC_2H_5)_2$ (Schwefel-

säureäthyläther) + 2 HCl; $CH_3 \cdot COCl + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COOC_2H_5$ (Essigäther) + HCl; $CH_3 \cdot COCl + C_2H_5ONa = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + NaCl$;

2. durch Einwirkung der Alkylhaloide auf die Salze der Säuren (namentlich auf das Silbersalz): $C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + AgJ$; $C_2H_5Cl + CH_3 \cdot COONa = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + NaCl$;

3. durch direkte Einwirkung der Säuren auf die Alkohole, eine Reaktion, welche wegen des auftretenden Wassers nur zu einer partiellen Ätherbildung führt: $C_2H_5OH + CH_3 \cdot COOH = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + H_2O$; $C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5 \cdot NO_3 + H_2O$. Durch Zugabe von Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäure in das Gemisch der zu ätherifizierenden Säure und des Alkohols läßt sich indes das Wasser binden und so die Ätherifikation zu Ende führen, eine Reaktion, welche zur Esterbildung mit organischen Säuren vielfach benutzt wird.

Die Säureester sind entweder flüssig oder (die kohlenstoffreichen) fest. Die flüssigen Säureester besitzen einen für jeden Ester eigentümlichen angenehmen Geruch, welcher sie zur Likörfabrikation, in der Konditorei und in der Parfümerie hat verwenden lassen (s. unten). Chemisch charakterisieren sich die Ester dadurch, daß sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers, z. B. beim Erwärmen mit Alkalien in die betreffende Säure und den Alkohol zerlegt werden, z. B. $CH_3 \cdot COOC_2H_5 + KOH = C_2H_5OH + CH_3 \cdot COOK$.

Speziell sei erwähnt, daß der Salpetrigsäureäthyläther medizinische Anwendung findet und den Hauptbestandteil des Spiritus aetheris nitrosi ausmacht. — Das Amylnitrit ist salpetrigsaurer Amyläther. — Der Salpetersäureglyzerinäther (s. Glyzerin) führt den Namen Nitroglyzerin entsprechend der üblichen, aber unrichtig (!) angewendeten Bezeichnung der Salpetersäureäther der mehrwertigen Alkohole als Nitro-

alkohole, unter welchen etwas ganz anderes verstanden werden müßte, z. B. Nithroerythrit = Salpetersäure-Erythritester. — Der Essigsäureäthyläther (Essigäther, Aether aceticus) wird durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Alkohol und essigsaurem Natrium (bzw. essigsaurem Salz) erhalten. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen: a) $C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ (Äthylschwefelsäure) + $H_2O$, b) $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + CH_3 \cdot COONa = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + NaHSO_4$ (saures schwefelsaures Natrium). Über die Ester des Glyzerins mit organischen Säuren s. Fette und Öle; über andere natürlich vorkommende Ester s. Alkohole.

Als Fruchtäther finden Anwendung der Valeriansäure-Amyläther unter dem Namen Äpfeläther, der Essigsäure-Amyläther unter dem Namen Birnenäther, der Buttersäureäther unter dem Namen Ananasäther, derselbe mit gleichzeitigem Zusatz von etwas Amylalkohol unter dem Namen Aprikosenäther. Der Essigäther in seiner Mischung mit dem Äther der zur aromatischen Reihe gehörenden Benzoesäure liefert den Kirschenäther und der Essigäther in seiner Mischung mit Essigsäure-Amyläther und Buttersäureäther den Erdbeeräther. Durch diese sog. Fruchtäther wird der Geruch der betreffenden Früchte sehr täuschend nachgeahmt.

Fette (und Öle), Seifen und Pflaster. Unter Fetten (und Ölen) versteht man die im Pflanzen- und Tierreich natürlich vorkommenden neutralen Glyzerinester der Fettsäuren und der Ölsäure. Die Säuren aus der Fettsäurereihe sind bei den meisten Fetten (und Ölen) Stearinsäure und Palmitinsäure. Als Glyzerinverbindungen nennt man die Fette (und Öle) auch Glyzeride und unter Berücksichtigung der betreffenden Säure unterscheidet man Tristearin, Tripalmitin und Triolein:

$$C_3H_5\begin{cases}O \cdot OH_{31}C_{16}\\O \cdot OH_{31}C_{16}\\O \cdot OH_{31}C_{16}\end{cases}, \quad C_3H_5\begin{cases}O \cdot OH_{35}C_{18}\\O \cdot OH_{35}C_{18}\\O \cdot OH_{35}C_{18}\end{cases}, \quad C_3H_5\begin{cases}O \cdot OH_{33}C_{18}\\O \cdot OH_{33}C_{18}\\O \cdot OH_{33}C_{18}\end{cases}$$

Tripalmitin Tristearin Triolein.

Bekanntlich sind die Fette (und Öle) unlöslich in Wasser; sie sind aber löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und einige (z. B. Rizinusöl) in Alkohol. Sie selbst lösen Schwefel und Phosphor auf, sind nicht flüchtig und zersetzen sich bei höherer Temperatur, meistens unter Bildung von Acrolein. Nach dem Mengenverhältnis der vorhandenen Glyzeride sind die Fette bei gewöhnlicher Temperatur fest, halbfest oder flüssig; je größer der Gehalt an Stearinsäureglyzerid ist, um so fester sind die Fette, je größer der Gehalt an Ölsäureglyzerid, um so weicher sind sie; die Öle enthalten darum hauptsächlich Ölsäureglyzerid und der Hammelstalg und Rindertalg Stearinsäureglyzerid. Als bekannteste Eigenschaft der Fette (und Öle) gilt, daß sie Papier durchdringen und einen Fleck (Fettfleck) auf demselben zurücklassen. Das spezifische Gewicht ist kleiner als 1; darum schwimmen sie auf Wasser. Beim längeren Aufbewahren an der Luft tritt Zersetzung ein; sie nehmen Sauerstoff auf und trocknen entweder ein (die sog. trocknenden Öle) oder sie trocknen nicht ein, erhalten aber dann einen unangenehmen (sog. ranzigen) Geruch. Ein Unterscheidungsmerkmal zwischen trocknenden und nicht trocknenden Ölen ist, daß die letzteren durch salpetrige Säure infolge der Überführung des Oleins in das isomere Elaidin erstarren[1]). Zur Unterscheidung der einzelnen Öle sind sehr viele Vorschläge gemacht worden, die hier aber nicht weiter erwähnt werden können. — Durch überhitzten Wasserdampf, durch Schwefelsäure und aromatische Sulfosäuren (Benzolsulfosäure), durch Kochen mit Alkalien, Erdalkalien und andern Metalloxyden, sowie durch Einwirkung gewisser Fermente (s. d.), der Steapsine oder steatolytischen Enzyme lassen sich, wie dieses auch technisch ausgeführt wird, die Fette (und Öle) unter Aufnahme der Elemente des Wassers in ihre Komponenten spalten (Glyzerin [s. d.] + Säure), z. B.

---

[1]) Die bei der Ölsäure erwähnte Elaidinsäure ist nicht identisch mit dem Elaidin; letzteres entspricht dem Fett und die Elaidinsäure der Ölsäure als Isomeres.

$$C_3H_5\begin{matrix}\diagup OOH_{31}C_{16}\\ -OOH_{31}C_{16}\\ \diagdown OOH_{31}C_{16}\end{matrix} + 3\,H_2O = C_3H_5\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 3\,C_{16}H_{32}O_2,$$

wo bei der Zersetzung durch Basen die Säure an die betreffende Base herantritt. Die so gebildeten Salze der Säuren sind eigentliche Seifen und den Prozeß nennt man Verseifung [1]). Für diejenigen Seifen, welche als Basis ein Schwermetall haben (z. B. Blei), wendet man den Namen Pflaster an, wenn man auch daran festhalten muß, daß die medizinischen Pflaster auch Mischungen darstellen können.

Die gewöhnlichen Seifen enthalten als Base Kalium oder Natrium. Die **Kaliseifen** sind weich, darum Schmierseifen genannt, die **Natronseifen** sind fest. Je nach der Natur des angewendeten Fettes werden die Seifen unterschieden, z. B. Marseiller Seife (aus Olivenöl), Hausseife (aus Talg), Kokosnußölseife, Palmölseife usw. Auf Näheres über die Darstellung im allgemeinen und der Handelssorten (Kernseifen, geschliffene Seifen usw.) kann hier nicht eingegangen werden. — Durch Wasser werden die Seifen in basische und saure Seifen zerlegt. Die Wirkung der Seifen beim Waschen beruht darauf, daß die entstandenen basischen Seifen die Unreinigkeiten wegnehmen. — Die besten Seifen zum Waschen der Haut sind die neutralen oder schwach sauren Seifen, welche auf der Haut das Gefühl zurücklassen, als ob dieselbe mit einer geringen Menge Glyzerin oder Fett eingerieben sei, während die alkalischen Seifen das Gefühl der Anwendung von Natronlauge verursachen. — Da Kalk- und Magnesiaseife in Wasser unlöslich ist und solche Verbindungen bei Gegenwart von Kalk- und Magnesiasalzen durch Wechselzersetzung mit Kali- und Natronseifen stets gebildet werden, so ergibt sich, daß hartes Wasser (s. Anorg. Chemie S. 135) zum Waschen nicht geeignet ist.

---

[1]) Das Wort Verseifung ist auf eine ganze Reihe von Prozessen angewendet worden, bei welchen wie bei der Seifenbildung Wasser aufgenommen wird.

Aus den Spaltungsprodukten Glyzerin und Säure lassen sich die Fette wieder zurückgewinnen. So entsteht z. B. der Tristearinsäureester des Glyzerins durch Einwirkung von Natriumstearat auf Allyltribromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. — Ein viel benutztes Kunstfett ist die Margarine. Dieselbe wird in der Hauptsache dadurch bereitet, daß man aus geschmolzenem Rinderfett durch Auskristallisierenlassen die hochschmelzenden Anteile entfernt und dann die niedrig schmelzenden mit Milch verbuttert. Die Margarine darf nicht mehr als 4% Butterfett enthalten.

**Mehrfach-Aldehyde und Mehrfach-Ketone, Aldehydketone, Aldehydalkohole, Ketonalkohole.** Wie es Verbindungen gibt, welche die Alkoholgruppe mehrmals enthalten können, so gibt es auch Verbindungen mit mehreren Aldehydgruppen, mehreren Ketongruppen, gleichzeitiger Aldehyd- und Ketongruppe und gleichzeitiger Alkohol- und Aldehyd- oder Ketongruppe. Von diesen Verbindungen seien kurz erwähnt:

das Glyoxal $C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\diagdown H} \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\diagdown H}$, das Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, der Acetessigaldehyd $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\diagdown H}$, das erwähnte Aldol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\diagdown H}$, der Acetonalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$.

**Mehrbasische Säuren.** Nach dem bei den einbasischen Säuren Erwähnten genügt es zur Charakterisierung der mehrbasischen Säuren, daß dieselben mehrere durch Metalle (unter Bildung von Salzen) und durch Alkoholradikale (unter Bildung von Estern) vertretbare Wasserstoffatome, also auch mehrere Carboxylgruppen haben. Gerade wie bei den mehrbasischen unorganischen Säuren (s. Anorg. Chemie Seite 121) durch teilweise Vertretung der basischen Wasserstoffatome saure

Salze entstehen, so entstehen auch durch teilweise Vertretung der basischen Wasserstoffatome der organischen mehrbasischen Säuren durch Metalle und Alkoholradikale Verbindungen von saurem Charakter, und zwar saure Salze im erstern und sog. Äthersäuren im letztern Falle, z. B. $COOH \cdot COOK$ saures oxalsaures Kalium, $COOC_2H_5 \cdot COOH$ Äthyloxalsäure. Da wie erwähnt auch die anorganischen Säuren Ester bilden, so sei hier noch darauf hingewiesen, daß auch die mehrbasischen anorganischen Säuren Äthersäuren (also saure Ester) geben können und daß die wiederholt a. a. O. angeführte Äthylschwefelsäure $C_2H_5 \cdot O . SO_3H$ der saure Ester der Schwefelsäure ist:

$SO_2 \langle {OH \atop OH}$ Schwefelsäure, $SO_2 \langle {OC_2H_5 \atop OH}$ Äthylschwefelsäure.

Die niedrigste zweibasische Säure muß zwei Kohlenstoffatome, die niedrigste dreibasische Säure vier Kohlenstoffatome im Molekül besitzen. — Die mehrbasischen Säuren finden sich teilweise als Naturprodukte vor und stehen auch zu andern Naturprodukten häufig in naher Beziehung, z. B. Bernsteinsäure zur Weinsäure, Tricarballylsäure zur Zitronensäure.

## I. Gesättigte zweibasische Säuren; Säuren der Oxalsäurereihe.

Oxalsäure $COOH \cdot COOH = (COOH)_2 = C_2H_2O_4$,
Malonsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2(COOH)_2 = C_3H_4O_4$,
Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2 = C_4H_6O_4$,
Brenzweinsäure $C_3H_6(COOH)_2 = C_5H_8O_4$,
Adipinsäure $C_4H_8(COOH)_2 = C_6H_{10}O_4$.

Von der Bernsteinsäure existieren zwei Isomere, die gewöhnliche Bernsteinsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

(Äthylendicarbonsäure) und die Isobernsteinsäure $CH_3 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$ (Äthylidendicarbonsäure); von der Brenzweinsäure gibt es vier und von der Adipinsäure neun Isomere. Die allgemeinen Bildungsweisen dieser Säuren entsprechen ganz den allgemeinen Bildungsweisen der einbasischen Säuren: 1. Oxydation der mehrwertigen primären Alkohole, z. B. des Glykols $CH_2OH \cdot CH_2OH$ zu Oxalsäure, 2. Verseifen der entsprechenden Nitrile, z. B. des Cyans $CN \cdot CN$, d. i. $(CN)_2$ zu Oxalsäure, des Äthylencyanids $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, d. i. $C_2H_4(CN)_2$ zu Bernsteinsäure, 3. Umwandlung der Derivate der zweibasischen Säuren und zwar namentlich der natürlich vorkommenden Oxysäuren, z. B. der Äpfelsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ zu Bernsteinsäure, 4. Reduktion der ungesättigten zweibasischen Säuren mit nascierendem Wasserstoff, z. B. der Fumar- und Maleinsäure $C_2H_2(COOH)_2$ zu Bernsteinsäure. — Da die Carboxylgruppe durch Verseifen der Cyangruppe immer entsteht, so schließt sich an die obige Bildungsweise unter 2 noch die besondere der Verseifung der Halbnitrile, d. h. derjenigen Verbindungen an, welche eine Cyangruppe und eine Carboxylgruppe enthalten, z. B. der Verbindung $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu Bernsteinsäure; solche Halbnitrile sind aber nichts anderes als die Derivate der Fettsäuren, in denen ein Wasserstoffatom durch Cyan ersetzt ist, also die Verbindung $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ Cyanpropionsäure.

Außer den obigen allgemeinen Bildungsweisen gibt es auch noch andere, wie z. B. aus den substituierten Acetessigestern, welche hier übergangen werden sollen.

## II. Ungesättigte zweibasische Säuren.

Die beiden Isomeren Fumar- und Maleinsäure (sprich Maleïnsäure) $C_2H_2(COOH)_2 = C_4H_4O_4$, die fünf isomeren Säuren der Formel $C_3H_4(COOH)_2 = C_5H_6O_4$.

Im allgemeinen entstehen die ungesättigten zweibasischen Säuren in derselben Weise wie die ungesättigten einbasischen Säuren, z. B. Fumarsäure aus der Monobrombernsteinsäure mit alkoholischem Kali: $C_2H_3Br(COOH)_2 + KOH = C_2H_2(COOH)_2 + KBr + H_2O$. Für die obigen beiden Säuren der Formel $C_4H_4O_4$ gibt es indes spezielle Bildungsweisen aus der Äpfelsäure und für drei Isomere der Formel $C_5H_6O_4$, die Ita-, Citra- und Mesaconsäure, spezielle Bildungsweisen aus der Zitronensäure. Auf eine andere allgemeine Bildungsweise ungesättigter zweibasischer Säuren aus dem Malonsäureester soll hier nicht eingegangen werden. — Die ungesättigten zweibasischen Säuren haben die Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen, Wasserstoff usw. zu addieren. — Eine ungesättigte zweibasische Säure mit noch geringerem Wasserstoffgehalt ist die Acetylendicarbonsäure $COOH \cdot C \vdots C \cdot COOH$.

### III. Gesättigte dreibasische Säuren.

Hier sei nur erwähnt die Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH, \end{array}$$

welche durch Reduktion der Zitronensäure und Aconitsäure entsteht, aber auch natürlich (in den Runkelrüben) vorkommt.

### IV. Ungesättigte dreibasische Säuren.

Hier sei erwähnt die Aconitsäure $C_6H_6O_6$

$$\begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ C \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH, \end{array}$$

welche in verschiedenen Aconitumarten vorkommt, sich aus der Zitronensäure beim Erhitzen mit Salzsäure bildet und künstlich durch innere Kondensation des Oxalessigesters entsteht; es bildet sich hierbei zunächst der Triäthylester der vierbasischen Aconitoxalsäure: a) $2\,C_4H_2O_3(OC_2H_5)_2 = C_2H_6O + C_8H_3O_6(OC_2H_5)_3$; b) $C_8H_3O_6(OC_2H_5)_3 + 4\,H_2O = C_6H_6O_6 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 3\,C_2H_6O$ (Alkohol).

## V. Gesättigte und ungesättigte Säuren mit mehr als drei Carboxylgruppen.

Von diesen Säuren ist nichts Näheres zu erwähnen.

Speziell gilt von den mehrbasischen Säuren folgendes: Die Oxalsäure findet sich in sehr vielen Pflanzen vor und zwar als Kaliumsalz (in den Oxalis- und Rumexarten) oder als Calciumsalz. Zur Gewinnung der Oxalsäure (mitunter auch Zuckersäure genannt) dienen indes kohlenstoffreiche Verbindungen, welche bei der Oxydation reichlich Oxalsäure bilden, wie denn überhaupt die Oxalsäure als Oxydationsprodukt sehr vieler organischer Verbindungen erhalten wird.

Von den synthetischen Bildungsweisen ist außer der Zersetzung (Verseifung) des Cyans $(CN)_2$ durch Wasser (s. oben) interessant die Entstehung des oxalsauren Natriums durch Erhitzen des ameisensauren Natriums auf 440°: $2\,HCOONa = (COONa)_2 + H_2$ und durch Überleiten von Kohlensäure über metallisches Natrium bei einer Temperatur von 350—360°: $2\,Na + 2\,CO_2 = (COONa)_2$.

Für besondere Zwecke stellt man die Oxalsäure durch Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure dar; die Reaktion vollzieht sich beim Erwärmen, und nach gehörigem Eindampfen kristallisiert Oxalsäure aus, die nur umkristallisiert werden muß. — Technisch wurde die Oxalsäure früher ausschließlich durch Erhitzen von Sägespänen (als der einfachsten Cellulosesubstanz) mit Ätzalkalien (und zwar vorteilhaft einer Mischung von Ätznatron- und

Ätzkalilauge) auf 240° erhalten. Das aus der Lösung der Schmelze -- so wird das Erhitzungsprodukt genannt — auskristallisierte oxalsaure Natrium wird mit Kalkmilch umgesetzt: $Ca(OH)_2 + (COONa)_2 = 2 NaOH + (COO)_2Ca$ und aus dem oxalsauren Calcium mit Schwefelsäure die Oxalsäure freigemacht. Aus der Oxalsäurelösung wird die Oxalsäure durch Eindampfen usw. gewonnen. Zu diesem Verfahren ist nach der Auffindung des Goldschmidtschen Verfahrens zur billigen Darstellung der ameisensauren Salze (s. S. 80) das neuere Oxalsäureverfahren hinzugekommen, Alkaliformiate mit kohlensauren Alkalien zu erhitzen.

Die Oxalsäure kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser; die Kristalle verlieren bei höherer Temperatur (aber schon unter 100°) und beim Stehen über Schwefelsäure ihr Kristallwasser. Bei 150° beginnt die Oxalsäure zu sublimieren und bei 160° sich zu zersetzen unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser: a) $(COOH)_2 = CO_2 + CO + H_2O$, b) $(COOH)_2 = HCOOH + CO_2$. Die Oxalsäure ist in 9—10 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Das saure oxalsaure Kalium $(CO_2)_2HKa + H_2O$, welches sich in den Oxalis- und Rumexarten vorfindet, führt den Namen Kleesalz. Das Handelspräparat enthält aber auch noch sog. übersaures Salz $(CO_2)_2HK + C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ und ist in etwa 40 T. Wasser löslich. Die Wirkung des Kleesalzes auf Rostflecke (dieselben zu entfernen) beruht auf der Bildung leicht löslichen Eisenoxyd-Kaliumoxalats. — Das oxalsaure Calcium ist in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. Seine Bildung wird zur Erkennung des Calciums und der Oxalsäure benutzt. — Die Oxalsäure und die löslichen oxalsauren Salze (Oxalate) sind starke Gifte.

Die Malonsäure findet sich als Calciumsalz in den Runkelrüben und kann als Nebenprodukt bei der Rübenzuckerfabrikation gewonnen werden. Im übrigen wird die Malon-

säure auf synthetischem Wege aus der Cyanessigsäure (d. i. ihrem Halbnitril) dargestellt. Die Malonsäure findet in der synthetischen Chemie Anwendung, da in dem Ester derselben die beiden Wasserstoffatome der $CH_2$-Gruppe durch Radikale vertreten werden können.

Die gewöhnliche Bernsteinsäure (Äthylendicarbonsäure s. oben) findet sich fertig gebildet im Bernstein, aus dem sie durch Destillation gewonnen werden kann, und in andern Harzen vor; sie tritt auch bei der alkoholischen Gärung des Zuckers, beim Gären des weinsauren Ammoniums und äpfelsauren Calciums auf; aus dem letztern (unter Anwendung von faulendem Käse als Gärungserreger) läßt sich leicht Bernsteinsäure erhalten. Die Bernsteinsäure steht chemisch in naher Beziehung zur Fumar- und Maleinsäure, zur Äpfelsäure und zur Weinsäure, aus denen sie erhalten werden kann.

Die Brenzweinsäuren führen ihren Namen, weil die eine der vier isomeren Säuren durch Destillation der Weinsäure als Brenzverbindung erhalten wird. Unter Brenzverbindungen versteht man nämlich solche, welche aus anderen (und zwar einem oder mehreren Molekülen) durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser erhalten werden, z. B. $2\,C_4H_6O_6$ (Weinsäure) $= C_5H_8O_4$ (Brenzweinsäure) $+ 3CO_2 + 2H_2O$. Vergl. auch Brenztraubensäure.

Die Adipinsäure hat daher ihren Namen, weil sie zuerst durch Oxydation der Fette (adeps) mit Salpetersäure erhalten worden ist.

Fumarsäure und Maleinsäure werden durch Destillation der Äpfelsäure erhalten: $C_4H_6O_5$ (Äpfelsäure) $=$ $C_4H_4O_4 + H_2O$, in die sie auch zurückverwandelt werden können. Fumar- und Maleinsäure lassen sich ineinander überführen; durch naszierenden Wasserstoff entsteht aus beiden Bernsteinsäure. Die Isomerie beider Säuren ist eine sog. geometrische (s. Asymmetrie des Kohlenstoffs).

Ita-, Citra- und Mesaconsäure werden aus der Zitronensäure erhalten; durch nascierenden Wasserstoff entsteht aus den drei Säuren dieselbe Brenzweinsäure. Die Citraconsäure ist mit der Itaconsäure strukturisomer, mit der Mesaconsäure geometrisch isomer.

Die Tricarballylsäure entsteht durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (s. S. 109) auf die Zitronensäure und durch Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Aconitsäure. Letztere Säure entsteht aus der Zitronensäure durch Wasserabgabe beim Erhitzen. Tricarballylsäure und Aconitsäure sind auch in Pflanzen vorkommende Säuren.—

Während die einbasischen Säuren Anhydride durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Mol. Säure bildeten, erfolgt bei den zweibasischen Säuren die Anhydridbildung innerhalb eines Moleküls, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad O \\ CH_2 \cdot CO \diagup \end{array}$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäureanhydrid.

Die mehrbasischen Säuren sind wie die einbasischen befähigt, Chloride (z. B. Succinylchlorid = Chlorid der Bernsteinsäure), Amide (z. B. Succinamid) und Ester zu bilden. Die Ester werden gewöhnlich durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol) oder durch Einwirkung der Alkylhaloide auf das Silbersalz der betreffenden Säure erhalten.

**Produkte der Substitution der Säuren durch Halogen, Hydroxyl und die Amidogruppe.** Werden in den Säuren Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt, so erhält man Halogensäuren, welche in der Art benannt werden, daß dem Namen der Säure der Name und, wenn notwendig, außerdem die Anzahl der Halogenatome vorangesetzt wird, z. B. Chloressigsäure oder Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure,

Dibrombernsteinsäure usw. — Die durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl (OH) entstehenden Säuren werden Oxysäuren genannt, z. B. Oxyessigsäure $CH_3OH \cdot COOH$, Oxybernsteinsäure $C_2H_3OH(COOH)_2$ usw. — Die durch Substitution von Wasserstoffatomen durch die Amidogruppe ($NH_2$) resultierenden Säuren heißen Amido-(Amino-)Säuren, z. B. Amidoessigsäure $CH_2NH_2 \cdot COOH$, Amidobernsteinsäure $C_2H_3NH_2(COOH)_2$. — Bei den Amido- und Oxysäuren sind die substituierenden Gruppen ($NH_2$, $OH$), wenn deren mehr als eine vorhanden sind, stets auf mehrere Kohlenstoffatome verteilt; bei den Halogensäuren kann dagegen an einem Kohlenstoffatom mehr als ein Halogenatom gebunden sein, z. B. $CCl_3 \cdot COOH$ Trichloressigsäure. — Für viele Oxy- und Amidosäuren sind Vulgär- oder Spezialnamen gebräuchlich, z. B. Äpfelsäure für Oxybernsteinsäure, Glykokoll für Amidoessigsäure usw. Von den Oxy- und Amidosäuren kommen einige auch natürlich vor.

Die drei Arten von Säuren werden ganz nach Analogie mit früher besprochenen Verbindungen erhalten und zwar bezüglich der Einführung des Halogens, Hydroxyls und der Amidogruppe nach Analogie der halogenisierten, hydroxylierten und amidierten Kohlenwasserstoffe und bezüglich der Einführung der Carboxylgruppe nach Analogie der Säuren. So entstehen die Halogensäuren durch direkte Substitution, durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure oder von Halogenphosphor auf die entsprechenden Oxysäuren, durch Oxydation der halogenisierten Alkohole und Aldehyde, durch Anlagern von Halogen oder Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Säuren usw. Die Oxysäuren entstehen durch Einwirkung feuchten Silberoxyds auf die entsprechenden Halogensäuren, durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die entsprechenden Amidosäuren, durch Reduktion der Aldehyd- und Ketonsäuren, durch Oxydation der Oxyaldehyde usw.,

und für die Amidosäuren haben wir die Einwirkung des Ammoniaks auf die Halogensäuren und die Reduktion der entsprechenden Nitrosäuren mit nascierendem Wasserstoff usw.

In den chemischen Eigenschaften gleichen die Halogensäuren den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, insofern das Halogenatom gegen $H,OH,NH_2$ ausgetauscht und nebst einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms unter Bildung einer ungesättigten Säure abgespalten werden kann.

Die Oxysäuren werden, da sie außer der Carboxylgruppe noch eine Hydroxylgruppe (alkoholischer Art) haben, nach ihrer Basizität und Wertigkeit in der Art unterschieden, daß die *Basizität* nach der *Anzahl der Carboxylgruppen*, die *Wertigkeit* nach der *Summe der Carboxyl- und der übrigen Hydroxylgruppen* gezählt wird; z. B. $CH_2OH \cdot COOH$ (Oxyessigsäure) ist eine einbasische zweiwertige Säure, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH$ (Glyzerinsäure) eine einbasische dreiwertige Säure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ (Weinsäure) eine zweibasische vierwertige Säure. — Für die Oxysäuren kommt namentlich die Anhydridbildung innerhalb eines Moleküls als charakteristisch in Betracht, welche man Laktonbildung nennt. Vor allem scheinen die $\gamma$ (s. S. 103) Oxysäuren zur Laktonbildung geeignet, z. B.

$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ($\gamma$ Oxyvaleriansäure),
$CH_3 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO$ (Valerolakton).
(CH und CO verbunden durch —O—)

Für die $\alpha$ Oxysäuren ist beachtenswert, daß dieselben (beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure) Ameisensäure unter Bildung eines Aldehyds abspalten, z. B.

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}/\!\!/O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + HCOOH.$$

In den Oxysäuren kann der Wasserstoff der alkoholischen

Hydroxylgruppe durch Alkoholradikale (z. B. Äthyl) oder Säureradikale (z. B. Acetyl) und der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metalle und Alkoholradikale vertreten werden. Solche Verbindungen erhält man nach Analogie der entsprechenden Abkömmlinge der Alkohole und Säuren. Gegen Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich die Oxysäuren wie die Alkohole und darum werden sie auch wie diese durch Jodwasserstoffsäure zu hydroxylfreien Säuren reduziert. —

In den Amidosäuren kann der Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die erstern Verbindungen, z. B. $CH_2(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$ [Methylglykokoll, Sarkosin, Methylamidoessigsäure], entstehen bei der Einwirkung der Aminbasen auf die halogensubstituierten Säuren, z. B. $CH_2Cl \cdot COOH + CH_3 \cdot NH_2 = CH_2(NH \cdot CH_3) \cdot COOH + HCl$, die letztern durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren, z. B. $CH_2(NH_2) \cdot COOH + CH_3 \cdot COCl = CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOH + HCl$. Als Abkömmlinge des Ammoniaks verbinden sich die Amidosäuren auch mit Säuren zu Verbindungen, welche als Salze aufzufassen sind, z. B. $CH_2NH_2 \cdot COOH, HCl$. — Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidosäuren wird die $NH_2$-Gruppe gegen OH ausgetauscht.

Bezüglich der Nomenklatur wird, wenn sonst Mißverständnisse entstehen könnten, bei den substituierten Säuren das neben der Carboxylgruppe stehende Kohlenstoffatom mit $\alpha$, das folgende mit $\beta$, das dritte mit $\gamma$ usw. bezeichnet, so daß man z. B. von $\alpha$ Oxypropionsäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ und von $\beta$ Oxypropionsäure $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$ spricht. Auch spricht man von einer symmetrischen Dibrombernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CHBr \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \end{array}$$

zum Unterschied von der unsymmetrischen

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CBr_2 \cdot COOH. \end{array}$$

Speziell ist über die halogensubstituierten Säuren nichts zu erwähnen. — Von den einbasischen Oxysäuren ist die wichtigste die *α* Oxypropionsäure oder Gärungsmilchsäure.

Die Gärungsmilchsäure (Äthylidenmilchsäure) kann nach den üblichen synthetischen Methoden erhalten werden. In ergiebiger Menge und einfacherer Weise erhält man aber die Milchsäure durch einen besonderen Gärungsprozeß, die Milchsäuregärung, bei welcher Zuckerarten (Milchzucker, Traubenzucker), Stärke und Gummi durch ein in den Milchsäurebakterien vorhandenes Enzym (Milchsäurebakterienzymase) gespalten werden. Als Produkt solcher Gärung findet sich die Milchsäure auch in sauer gewordener Milch, im Sauerkaut usw. Zur Darstellung verfährt man so, daß man Milch (bzw. den Milchzucker der Milch und zwar ohne ihn erst abzusondern) bei Gegenwart von altem, in Fäulnis übergegangenem Käse an einem 30 bis 40° warmen Orte zum Zwecke der Gärung stehen läßt. Um die Ausbeute zu steigern, setzt man Traubenzucker in Form von durch Weinsäure invertiertem Rohrzucker hinzu, welcher gleichfalls Milchsäure liefert, und außerdem zur Abstumpfung der gebildeten Milchsäure Zinkoxyd oder Kreide. Solcher Zusatz ist notwendig, da freie Milchsäure schließlich die Gärung hemmen würde. Aus dem entstandenen milchsauren Zink wird die Milchsäure durch Schwefelwasserstoff, aus dem milchsauren Calcium durch Schwefelsäure frei gemacht. — Nähere Ausführung über die Darstellung kann unterlassen werden. — Die käufliche Milchsäure bildet einen farblosen Sirup von dem spez. Gewicht 1,20—1,22, entsprechend einem Säuregehalt von zirka 75%. Die durch Destillation im Vakuum erhaltene 100 prozentige Säure ist eine in der Kälte kristallinische

Masse. Die Salze der Milchsäure heißen Laktate. Die Milchsäure, das milchsaure Eisenoxydul (Ferrum lacticum) und das milchsaure Silber (Actol) werden medizinisch angewendet. — Durch Jodwasserstoffsäure wird die Milchsäure zu Propionsäure reduziert.

Die Gärungsmilchsäure ist optisch inaktiv; sie läßt sich in rechts- (Paramilchsäure) und linksdrehende Milchsäure zerlegen. Erstere findet sich natürlich in der Fleischflüssigkeit vor, daher auch Fleischmilchsäure genannt, und läßt sich aus dem Liebigschen Fleischextrakt gewinnen. Die Linksmilchsäure entsteht außer durch Spaltung der Gärungsmilchsäure durch eine besondere Gärung des Traubenzuckers. Beide, rechts- und linksdrehende Säuren sind physikalisch isomer. Durch Vereinigung beider entsteht wieder gewöhnliche Milchsäure.

Mit den erwähnten Milchsäuren ist strukturisomer die optisch inaktive Hydracrylsäure ($\beta$ Oxypropionsäure) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Über **Glukonsäure** und **Mannonsäure** als einbasische Oxysäuren s. Kohlenhydrate.

Von den Oxysäuren der zweibasischen Säuren sind zu erwähnen die Monoxybernsteinsäure (Äpfelsäure) und die Dioxybernsteinsäure (Weinsäure):

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CHOH \cdot COOH. \end{array}$$

Die **Äpfelsäure** findet sich im freien Zustande und in Gestalt ihrer Salze in vielen Pflanzensäften, z. B. in den unreifen Äpfeln und in den Vogelbeeren, aus denen sie durch Vermittlung des Blei- oder Kalksalzes erhalten werden kann. Außerdem entsteht sie nach den üblichen Methoden und durch Einführung eines Mol. Wasser in das Molekül der Fumar- und Maleinsäure beim Erhitzen der letzteren mit Natronlauge

auf 100°, sowie durch unvollständige Reduktion der Weinsäure mit Jodwasserstoffsäure. — Die natürlich vorkommende Äpfelsäure ist linksdrehend; die künstlich entstehenden (aus Weinsäure usw.) haben auf den polarisierten Lichtstrahl die Wirkung, welche die Ausgangsverbindungen hatten; es ist also die Äpfelsäure aus rechtsdrehender Weinsäure rechtsdrehend. Die Äpfelsäure bildet weiße zerfließliche Kristalle. Beim Erhitzen auf 180° entsteht Fumarsäure und Maleinsäure; durch Jodwasserstoffsäure wird die Äpfelsäure zu Bernsteinsäure reduziert.

Die Weinsäure findet sich wie die Äpfelsäure in Pflanzensäften, namentlich im Traubensaft, aus welchem mittelbar auch die Weinsäure erhalten wird; der bei der Gärung sich absetzende Weinstein und die Weinhefe, welche saures weinsaures Kalium und Calcium enthält, sind die Ausgangsmaterialien. In beiden Fällen wird in ähnlicher Weise Weinsäure bereitet. Es geschieht dies in der Art, daß zunächst weinsaures Calcium dargestellt und dieses durch Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Eindampfen der vom ausgeschiedenen schwefelsauren Calcium getrennten Lösung kristallisiert die Weinsäure aus. Letztere bildet große luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Sie dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Weinsäure (wie sehr viele organische Säuren, z. B. Äpfelsäure, Zitronensäure) zersetzt, indem Schwärzung eintritt. — Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht zunächst Äpfelsäure, dann Bernsteinsäure. — Die auf künstlichem Wege entstehenden Weinsäuren haben auf den polarisierten Lichtstrahl die Wirkung, welche die Ausgangsverbindungen hatten. Es gibt nämlich verschiedene Weinsäuren, welche geometrisch isomer sind und sich voneinander durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

Die verschiedenen Weinsäuren sind entweder optisch aktiv

(und dann rechts- oder linksdrehend: Rechtsweinsäure oder +Weinsäure und Linksweinsäure oder —Weinsäure) oder inaktiv (und dann entweder in + und —Weinsäure spaltbar: Traubensäure [racemische Weinsäure s. Stereochemie] oder nicht spaltbar: Mesoweinsäure). Alle diese Säuren können bis zu einem gewissen Grade ineinander übergeführt werden. Die Kristalle der Linksweinsäure unterscheiden sich von den Kristallen der Rechtsweinsäure auch äußerlich durch die entgegengesetzt hemiedrischen Flächen, was sich auch bei den Salzen zeigt. Linksweinsäure scheidet sich beim Eindampfen der Weinsäurelösung bei der Fabrikation der Weinsäure in weißen Kristallen aus. — Die Traubensäure entsteht u. a. durch Oxydation des Mannits, Dulcits und der Schleimsäure, durch Kochen der Glyoxals mit Blausäure und etwas Salzsäure (d. h. aus dem Nitril der Weinsäure durch Verseifung), durch Vermischen von + und —Weinsäure sowie neben inaktiver (Meso-)Weinsäure aus der der Weinsäure entsprechenden Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd. Erhitzt man +Weinsäure in wässeriger Lösung auf zirka 175°, so entsteht gleichfalls ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure, und ebenso liefert eine Lösung von inaktiver Weinsäure beim Erhitzen auf zirka 175° teilweise Traubensäure, wie umgekehrt eine Traubensäurelösung teilweise inaktive Weinsäure liefert. Am leichtesten läßt sich die Traubensäure in + und —Weinsäure durch Vermittlung des weinsauren Natrium-Ammoniumdoppelsalzes $C_2H_2(OH)_2(COO)_2NaNH_4$ trennen, da die Kristalle des + und —Salzes sich durch die entgegengesetzte Hemiedrie ihrer Flächen charakterisieren und mechanisch gesondert werden können. — Für die Mesoweinsäure bleibt nur noch hinzuzufügen, daß das saure Kaliumsalz derselben in Wasser leicht löslich ist und zur Trennung der Mesoweinsäure von der Traubensäure und der Rechtsweinsäure dient.

Von den Salzen der Rechtsweinsäure führt das saure Kaliumsalz den Namen **Weinstein**, Tartarus, Kali bitartaricum; es ist in Wasser schwer löslich; das Doppelsalz weinsaures Natrium-Kalium $C_2H_2(CH)_2(COO)_2NaK$ ist das **Seignettesalz**; es kristallisiert mit 4 Mol. Wasser; der **Brechweinstein** ist weinsaures Antimonyl-Kalium $C_2H_2(OH)_2(COO)_2SbO \cdot K + {}^1/_2\, H_2O$.

Da auf diese Verbindung nur ½ Molekül Kristallwasser kommt, so schreibt man die Formel des Brechweinsteins auch

$$O\left\langle\begin{matrix} Sb_4-CH_4O_6K \\ \quad > O \\ Sb-C_4H_4O_6K \end{matrix}\right. , H_2O$$

und faßt den Brechweinstein als das mit einem Mol. Wasser kristallisierende Kaliumsalz einer sog. tartrantimonigen Säure auf.

Über **Zuckersäure** und **Schleimsäure** als zweibasische Oxysäuren s. Kohlenhydrate.

Eine dreibasische vierwertige Oxysäure ist die im freien Zustande und an Kalium und Calcium gebunden vorkommende, von Weinsäure und Äpfelsäure häufig begleitete und im Pflanzenreich sehr verbreitete **Zitronensäure**

$$(= C_6H_8O_7) \qquad \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ COH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH. \end{matrix}$$

Besonders reichlich ist sie in den nicht ganz reifen Früchten der Zitrone, der Limone und der Bergamotte enthalten. — Synthetisch läßt sich die Zitronensäure in verschiedener Art erhalten, z. B. aus ihren Nitrilen, zu denen man vom Dichloraceton $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ ausgehend gelangt, aus der Acetondicarbonsäure (s. u.) über das Blausäureadditionsprodukt, und durch Kondensation von Oxalessigsäureester (s. d.) mit Bromessigsäureester bei Gegenwart von Zink. Zitronensäure entsteht auch aus Zuckerlösungen durch Einwirkung sog. Zitronensäurepilze, z. B. des Mucor piriformis.

— Zur Darstellung der Zitronensäure geht man vom Zitronensaft aus, indem man das daraus bereitete zitronensaure Calcium mit Schwefelsäure zersetzt, das ausgeschiedene schwefelsaure Calcium entfernt und die Säurelösung auf kristallisierte Säure weiter verarbeitet. — Die Zitronensäure kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht löslich und optisch inaktiv. Beim Erhitzen auf 150° entsteht unter Abgabe eines Mol. Wasser (das Kristallwasser entweicht schon bei 130°) Aconitsäure, bei noch höherer Temperatur Citraconsäure und Itaconsäure. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht unter besonderen Bedingungen Acetondicarbonsäure (s. d.) und durch Jodwasserstoffsäure Tricarballylsäure.

Die Amidoessigsäure wird auch Glykokoll (Leimsüß, weil aus Leim durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure erhältlich), die α Amidopropionsäure Alanin genannt. Die α Amidocapronsäure, das Leucin, findet sich u. a. in der Bauchspeicheldrüse. Die Amidobernsteinsäure ist die Asparaginsäure, welche sich in der Runkelrübenmelasse vorfindet und aus dem Asparagin, dem Monamid der Amidobernsteinsäure $C_2H_2(NH_2)\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix}$ durch Einwirkung von Alkalilauge (nach Analogie der Zersetzung der Säureamide) erhalten werden kann. Das Asparagin findet sich in vielen Pflanzen, z. B. den Spargeln (Asparagus officinalis), den Runkelrüben usw. Namentlich sind die Keime vieler Pflanzen asparaginhaltig.

**Aldehydsäuren und Ketonsäuren.** Die Aldehydsäuren enthalten neben der oder den Carboxylgruppen noch Aldehydgruppen, die Ketonsäuren Ketongruppen. Selbstverständlich können die Aldehyd- und Ketonsäuren auch außerdem noch Hydroxyl oder andere Gruppen oder Elemente (Cl, Br) enthalten, worauf aber nicht näher eingegangen werden soll.

— Eine Aldehydsäure ist die bei der Oxydation des Äthylalkohols oder des Glykols neben andern Produkten entstehende Glyoxylsäure $C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}\cdot COOH$. Eine Ketonsäure ist u. a. die Brenztraubensäure $CH_3\cdot CO\cdot COOH$, welche durch Destillation der Weinsäure als Brenzverbindung erhalten wird: $C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$, die Acetessigsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH$, deren Ester durch Kondensation zweier Moleküle Essigester bei Gegenwart von Natrium entsteht, die Oxalessigsäure $\begin{matrix}CO\cdot COO\cdot H\\ |\\ CH_2\cdot COOH\end{matrix}$, deren Ester in ähnlicher Weise durch Kondensation von Oxalester mit Essigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat erhalten wird, und die Acetondicarbonsäure $CO(CHCOOH)_2$, welche aus der Zitronensäure (s. d.) bereitet wird. Von diesen Verbindungen haben für die synthetische Chemie die Äthylester der Acetessigsäure und Oxalessigsäure die größte Bedeutung gehabt. In dem Acetessigester lassen sich die zwei Wasserstoffatome der $CH_2$-Gruppe durch Radikale (Alkyle, Säurereste) vertreten, und aus den neuen Verbindungen können Ketone und Säuren bereitet werden, je nachdem man die Spaltung in dem Sinne a oder b sich vollziehen läßt:

$$\text{a)}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot CO & \vdots & CH_2\cdot CCOC_2H_5\\ +\,OH & | & H\end{matrix}$$

$$\text{b)}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH_2 & \vdots & COO\cdot C_2H_5\,,\\ +\,H & | & OH\end{matrix}$$

Die Bedeutung des Oxalessigesters liegt darin, daß er das Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung verschiedener Pflanzensäuren (vgl. Zitronensäure, Aconitsäure) gewesen ist und daß diese Synthesen gezeigt haben, daß auch in der Pflanze Essigsäure und Oxalsäure die Bausteine sein können,

aus welchen diese ihre Säuren (z. B. Zitronensäure, Äpfelsäure) aufbaut.

**Zuckerarten, Kohlenhydrate.** Zuckerarten und Kohlenhydrate nennt man eine Anzahl Abkömmlinge der sechswertigen Alkohole, in denen das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Molekül das gleiche wie das im Wasser ist, sowie die mit diesen Verbindungen Homologen. Sie alle haben die Eigenschaft, entweder unmittelbar oder nach der durch Wasseraufnahme erfolgten Spaltung Fehlingsche Lösung zu reduzieren und sich mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Osazons zu vereinigen. Im besondern wird heute der Name Kohlenhydrate für diejenigen unter sich isomeren Verbindungen angewendet, welche auf 6 Kohlenstoffatome 10 Wasserstoff- und 5 Sauerstoffatome im Molekül haben und deren Hauptrepräsentanten Cellulose, Stärke und Dextrin sind. Die durch Wasseraufnahme aus ihnen abspaltbaren Verbindungen sind aber wieder Zuckerarten, welche entweder der Fruchtzucker- oder der Rohrzuckerreihe angehören und die in dem letztern Falle sich dann nochmals in Zucker der Fruchtzuckerreihe spalten lassen.

Beispiel: Die Glukose reduziert unmittelbar Fehlingsche Lösung und liefert ein Osazon, während der Rohrzucker diese Eigenschaft nicht besitzt. Hat man denselben aber in Glukose und Fruktose durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten, so hat jeder der beiden neuen Zucker die erwähnte Eigenschaft gegenüber Fehlingscher Lösung und Phenylhydrazin. — Im Gegensatz zum Rohrzucker reagiert der auch zur Rohrzuckergruppe gehörende Milchzucker mil Phenylhydrazin und Fehlingscher Lösung.

Die Stärke $C_6H_{10}O_5$, welche zu den Kohlenhydraten gehört, liefert unter Wasseraufnahme die zur Rohrzuckergruppe gehörige Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ und das zu den Kohlenhydraten gehörige

Dextrin $C_9H_{10}O_5$ : $3\ C_6H_{10}O_5$ (Stärke) $+ H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$; andererseits liefert das Dextrin durch Wasseraufnahme die zur Fruchtzuckerreihe gehörige Glukose $C_6H_{12}O_6$ : $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$.

Am besten sind die Zuckerarten untersucht; sie lassen sich darum auch am besten zusammenfassen. Für die näher untersuchten Zucker ist der Name in der Art gebildet, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome und durch Anhängung der Endsilbe „ose" die Zuckernatur zum Ausdruck gebracht wird, z. B.:

Triose $C_3H_6O_3$, Tetrose $C_4H_8O_4$, Pentose $C_5H_{10}O_5$, Hexose $C_6H_{12}O_6$, Heptose $C_7H_{14}O_7$, Oktose $C_8H_{16}O_8$, Nonose $C_9H_{18}O_9$ usw.

Bei den $2 \times 6$ Kohlenstoffatome enthaltenden Zuckerarten wird vor der Endsilbe noch die Silbe „bi" eingeschaltet, z. B. Hexobiose. Die $3 \times 6$ Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen sind dann die Hexotriosen usw. Eine andere Art der Bezeichnung ist die als Saccharide. Die Zuckerarten, welche nicht befähigt sind, durch Wasseraufnahme in Zuckerarten von geringerm Kohlenstoffgehalt überzugehen, heißen Monosaccharide. Es sind die Triosen (Glyzerose durch Oxydation des Glyzerins), Tetrosen (Erythrose durch Oxydation des Erythrits), Pentosen (Rhamnose $CH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}}$ usw.), Hexosen (Glukose, Fruktose, Galaktose, Mannose), Heptosen, Oktosen usw. In ihnen ist die Kohlenstoffbindung eine ununterbrochene im Gegensatze zu den andern Zuckerarten und den Kohlenhydraten, deren Kohlenstoffbindung eine unterbrochene ist und die durch Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von Fermenten, z. B. der Rohrzucker spaltenden Invertase der Hefe, der Maltose spaltenden Maltase der Hefe, der Milchzucker spaltenden Laktase der

Kefirkörner) in Hexosen (Monosaccharide) übergehen, ein Vorgang, den man früher Inversion nannte und der heute Hydrolyse heißt. Von den Zuckerarten gehören hierher die Disaccharide, d. h. die Hexobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohrzucker, hydrolysierbar in Glukose + Fruktose; Milchzucker, hydrolysierbar in Galaktose + Dextrose; Maltose, hydrolysierbar in Dextrose + Dextrose), die Trisaccharide, d. h. die Hexotriosen $C_{18}H_{32}O_{16}$ (Raffinose, hydrolysierbar in Melibiose + Galaktose), an welche sich die Kohlenhydrate als Polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Cellulose, Stärke, Dextrin) unmittelbar anschließen.

Die ein Osazon bildenden Zuckerarten sind entweder aldehydartige Verbindungen und zwar Oxyaldehyde (und heißen dann Aldosen) oder ketonartige und zwar Oxyketone (und heißen Ketosen).

Die Bildung der Osazone geht in der Weise vor sich, daß (in essigsaurer Lösung) ein Molekül Zucker mit 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaktion tritt, z. B. $C_6H_{12}O_6$ (Glukose) $+ 2\,C_6H_5N_2H_3$ (Phenylhydrazin) $= C_{18}H_{22}N_4O_4$ (Glukosazon) $+ 2\,H_2O + H_2$; $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$. Aus den Osazonen lassen sich durch Vermittlung der (nicht näher zu erwähnenden) Osone und Osamine, welche aus den Osazonen erhalten werden, die Zucker wieder darstellen; es sind die so erhaltenen Zucker mit den ursprünglichen identisch oder isomer. Darum kann ein und dasselbe Osazon auch unter Umständen aus mehreren Zuckern erhalten werden; z. B. liefert Fruktose und Glukose, welche strukturisomer sind, ein und dasselbe Osazon (und zwar Glukosazon), aus dem Glukose erhalten werden kann.

Übrigens reagieren die Aldosen und Ketosen auch mit einem Mol. Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons nach Analogie der Aldehyde und Ketone, z. B. $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5N_2H_3 = C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5) + H_2O$.

Eine Anzahl Zuckerarten hat die Eigenschaft, unter dem Einflusse von Mikroorganismen Zersetzungen zu erleiden, die man als Gärung bezeichnet. Diese bakteriellen Spaltungen, die wohl auch nur fermentative Spaltungen sind, unterscheiden sich von den bereits beschriebenen fermentativen Spaltungen dadurch, daß die Kohlenstoffbindung gesprengt wird. Man kennt die alkoholische, Zitronensäure-, Milchsäure-, Buttersäuregärung der Zuckerarten. Die wichtigste von diesen ist die alkoholische Gärung (s. Alkohol). Einzelne Zuckerarten haben, ohne daß es einer besonderen Vorbereitung bedarf, die Fähigkeit, mit Bierhefe unter Alkoholbildung zu gären. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst nach der Hydrolyse (Rohrzucker, Milchzucker, Maltose) und wieder andere sind nicht gärungsfähig (die Tetrosen, Pentosen und überhaupt diejenigen, deren Molekül eine durch drei nicht teilbare Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt).

Von den Eigenschaften der Zuckerarten (Traubenzucker, Fruchtzucker usw.) kommt das Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl entscheidend in Betracht. Die betreffenden Verbindungen sind **rechtsdrehend** oder **linksdrehend** oder **inaktiv**. Die inaktiven lassen sich meist in einen rechts- und linksdrehenden Komponenten spalten, durch deren Zusammentreten sie auch entstehen, z. B. rechts- + linksdrehende Mannose geben inaktive Mannose.

Durch gemäßigte Oxydation der näher untersuchten Zuckerarten entstehen Oxysäuren von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ können durch Oxydation ein- und zweibasische Oxysäuren liefern; namentlich die einbasischen Säuren $C_6H_{12}O_7$ bzw. $CH_2OH \cdot (CHOH_4) \cdot COOH$ (Mannonsäure, Glukonsäure) lassen sich durch Reduktion wieder in Zucker verwandeln. Die zweibasischen Oxysäuren obiger Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ sind entweder **Zuckersäure** (aus den bei der Hydrolyse Glukose liefernden

Zuckerarten und der Glukose) oder Schleimsäure (aus den bei der Hydrolyse Galaktose liefernden Zuckerarten und der Galaktose). Zuckersäure und Schleimsäure sind geometrisch isomer und haben die Formel $C_6H_{10}O_8$ bzw. COOH · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · COOH. Da die Fruktose ein Oxyketon ist (s. u.), so entsteht aus derselben durch Oxydation auch weder Schleimsäure noch Zuckersäure.

Durch Reduktion der Zuckerarten entstehen mehrwertige Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$, welche als Oxydationsprodukt Zuckersäure (oder eine zur Zuckersäurereihe gehörende Säure, z. B. Mannozuckersäure aus Mannose) liefern, liefern als Reduktionsprodukt Mannit und heißen darum Zucker der Mannitreihe. Die Schleimsäure liefernden Zuckerarten liefern als Reduktionsprodukt Dulcit und heißen darum Zucker der Dulcitreihe.

Für die Chemie der Zuckerarten sind die Untersuchungen über die Pentosen, die meisten Hexosen, die aus ihnen zu erhaltenden kohlenstoffreichern Zuckerarten und die Synthesen der Disaccharide und Glukoside von Bedeutung gewesen. Dahingegen ist über die Chemie der zur Kohlenhydratgruppe gehörenden Verbindungen nichts bekannt. Es kommt der Rhamnose (Isodulcit) $C_6H_{12}O_5$, einer Pentose, die Formel

$CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$ zu, wonach sie Methylpentose ist; auch die Chinovose ist Methylpentose und mit der Rhamnose physikalisch isomer. Der Glukose kommt die Formel zu:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

und der Fruktose die Formel

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH.$$

In der Galaktose und Mannose ist dieselbe Kohlenstoffbindung wie in der Glukose, mit welcher die beiden erstern physikalisch isomer sind. Die ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen werden wegen ihrer Hydrolysierbarkeit als einfache oder gemischte Äther der Hexosen betrachtet, deren Aldehyd- oder Ketongruppe eine nicht näher zu erörternde Umlagerung erlitten haben kann, die sie verhindert, sich gegen Reagentien (z. B. Phenylhydrazin und Fehlingsche Lösung) so zu verhalten wie die sie zusammensetzenden Hexosen.

Die meisten Zuckerarten kommen natürlich (namentlich in den Pflanzen) vor; viele sind Kunstprodukte. Von den natürlich vorkommenden Verbindungen sind einige künstlich bereitet worden. Die Fruktose ist durch vollkommene Synthese durch Kondensation von Formaldehyd bei Gegenwart von Kalkwasser gewonnen worden, was als einer der bedeutendsten Erfolge der synthetischen Chemie bezeichnet werden muß:

$6\,HC{\diagup O \atop \diagdown H} = C_6H_{12}O_6$. Das entstehende Produkt ist dabei inaktiv; aus demselben wird durch Gärung mit Hefe der rechtsdrehende Teil aufgezehrt, während der linksdrehende unvergoren zurückbleibt.

Kohlenstoffreichere Zuckerarten sind durch Reduktion der einbasischen Säuren (mit Natriumamalgam) erhalten worden, welche aus den durch Anlagerung von Blausäure an die Zuckerarten (Glukose, Mannose, Rhamnose) hervorgehenden Nitrilen erhalten werden:

a) $C_6H_{12}O_6 + HCN + 2H_2O = C_6H_{13}O_6 \cdot COOH + NH_3$

b) $C_6H_{13}O_6 \cdot COOH + H_2 = C_6H_{13}O_6 \cdot C{\diagup O \atop \diagdown H} + H_2O$.

Da die so entstandenen neuen Zucker nochmals Blausäure addieren können und die aus solcher Anlagerung hervorgehenden Carbonsäuren abermals Zucker liefern können, so

dient die Blausäureaddition an die Zuckerarten zur Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten mit nicht unterbrochener Kohlenstoffkette.

Die Synthese von Disacchariden (Hexobiosen) ist mit Hilfe der Acetohalogenhexosen und der hydrolytisch wirkenden Fermente gelungen. Die Reaktionen beruhen auf Folgendem:

1. Durch Einwirkung von 5 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Hexose (z. B. Glukose) entsteht eine Acetylchlorhexose (z. B. Acetochlorglukose) $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 \cdot Cl$; läßt man auf diese die Natriumverbindung einer Hexose einwirken, so resultiert die Tetraacetylverbindung einer Hexobiose, aus welcher der Zucker beim Verseifen mit Alkalien abgespalten wird:

a) $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 \cdot Cl + C_6H_{11}O_6Na = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 \cdot C_6H_{11}O_6 + NaCl$;

b) $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 \cdot C_6H_{11}O_6 + 4\,KOH = C_6H_{11}O_5 \cdot C_6H_{11}O_6 + 4\,KC_2H_3O_2$.

Auf diese Weise sind aus Acetochlorglukose und Fruktosenatrium der Rohrzucker und durch ähnliche Kombinationen andere Hexobiosen erhalten worden.

2. Es ist beobachtet worden, daß die Fermente, welche die Zuckerarten hydrolytisch zu spalten vermögen (s. o.), auch unter andern Bedingungen (in konzentrierter Lösung) aus den Hexosen Hexobiosen zu bilden befähigt sind. So entsteht durch Einwirkung von Maltase auf Glukose die Isomaltose, durch Einwirkung von Kefirlaktase auf die Spaltungsprodukte des Milchzuckers Isolaktose usw.

Die Möglichkeit der zahlreichen Zucker von derselben Formel beruht hauptsächlich auf geometrischer Isomerie, seltener auf strukturchemischer, wie z. B. bei der Glukose und Fruktose, von denen namentlich die Glukose, soweit bis jetzt bekannt, die meisten Isomeren aufweist.

Speziell ist über die Zuckerarten und Kohlenhydrate folgendes zu erwähnen.

Die rechtsdrehende Glukose führt den Vulgärnamen Traubenzucker, Stärkezucker, Dextrose. Sie findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, namentlich in den süßen Früchten. Auch im Tierreich findet sich Glukose (in der Leber, dem Blut usw.) und als Produkt pathologischer Prozesse im Harn (bei Diabetes mellitus, d. i. Zuckerkrankheit). Als Produkt der Hydrolyse wird die Glukose aus vielen das Mehrfache von 6 Kohlenstoffatomen enthaltenden Kohlenhydraten aufgefunden. Durch Hydrolyse der Stärke wird auch die Glukose im großen gewonnen.

Die linksdrehende Fruktose führt den Vulgärnamen Fruchtzucker, Lävulose und findet sich ebenfalls (neben Glukose) im Pflanzenreich vor.

Der Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist sehr verbreitet im Pflanzenreich; am reichlichsten ist er im Zuckerrohr, in der Zuckerhirse, im Zuckerahorn und in der Runkelrübe (7—11%) enthalten. Der Rohrzucker ist rechtsdrehend.

Die Gewinnung des Zuckers aus den Runkelrüben, welche in Deutschland allein in Betracht kommen, beruht darauf, daß der auf die eine oder andere Weise (durch Pressen, Zentrifugieren, Diffusionsverfahren usw.) gewonnene Saft zunächst durch Behandeln mit Kalkmilch (in der Hitze), wodurch die Eiweißstoffe gefällt und die vorhandenen Säuren neutralisiert werden, gereinigt wird. In Lösung gegangener Kalk wird durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Filtrieren (und der weitern Reinigung durch Kohle oder schweflige Säure usw.) wird im Vakuum der Saft eingedickt und schließlich die erhaltene dicke Masse zum Kristallisieren abgelassen. Die Zuckerkristalle werden durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt und letztere nochmals zur Kristallisation eingedampft. Die keinen kristallisierbaren Zucker mehr liefernde letzte Lauge ist die Melasse; sie ent-

hält aber kristallisationsfähigen Zucker, dessen Kristallisation durch die Nebenbestandteile verhindert wird. Die Verarbeitung der Melasse geschieht entweder in der Art, daß man sie zur Spiritusfabrikation benutzt, oder mit Kalkmilch behandelt, wodurch eine Verbindung von Zucker mit Kalk (Zuckerkalk) erhalten wird, aus der durch Kohlensäure der Kalk ausgeschieden werden muß. — Die aus dem eingedickten Safte erhaltenen Kristalle bilden den Kristallzucker; war der Saft so weit eingedickt, daß er vollständig beim Erkalten erstarrt, so liefert er nach dem Eingießen in Formen den sog. Hutzucker. — Raffinade ist der besonders gereinigte reinste Zucker. — Melis ist Zucker, der an Reinheit hinter der Raffinade steht. — Kandis wird durch Kristallisierenlassen an Zwirnfäden dargestellt und zwar entweder unter Benutzung indischen Rohzuckers oder Rübenzuckers, dem indischer Zucker zugesetzt ist. —

Invertzucker ist der durch Hydrolyse aus Rohrzucker erhaltene, aus Glukose und Fruktose bestehende linksdrehende Zucker.

Der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ist einer der Hauptbestandteile der Milch (3—5%) und wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Beim Abdampfen der Molken, d. i. des nach Entrahmen der Milch und Entfernung des durch Lab abgeschiedenen Caseins Übrigbleibenden, kristallisiert der Milchzucker aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren. — Der Milchzucker ist rechtsdrehend.

Die Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ist derjenige Zucker, welcher bei der Spiritusfabrikation und der Bierbrauerei in Betracht kommt. Bei beiden wird die Stärke durch das im Malz vorkommende Ferment, die Diastase, in Maltose und Dextrin gespalten: $3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Dextrin) $+ C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose). Bei der Spiritusfabrikation werden nun Dextrin und Maltose möglichst ausgenutzt, indem durch Hydrolyse des Dextrins (infolge der vorhandenen Diastase)

und durch Hydrolyse der Maltose (infolge der in der Hefe vorhandenen Maltase) Glukose gebildet wird und letztere direkt vergärt. Bei der Bierbrauerei dagegen wird nur die Maltose vergären gelassen, weil nach der Verzuckerung der Stärke das Ganze aufgekocht wird, infolgedessen die Diastase zerstört wird; durch die Wirkung der Hefemaltase wird dann nur die Maltose gespalten und die entstandene Glukose vergoren. —

Die Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$ ist allgemein verbreitet im Pflanzenreich; sie findet sich in allen grünen beblätterten Pflanzen. Die verschiedenen Stärkesorten (Weizenstärke, Kartoffelstärke usw.) unterscheiden sich durch ihre mit dem Mikroskop leicht zu erkennende Struktur. — Die (gewöhnliche) Weizenstärke, welche in dem Weizen neben einer stickstoffhaltigen Substanz, dem sog. Kleber, vorkommt, wird durch ein einfaches mechanisches Abscheidungsverfahren bereitet. Beim Anreiben des Mehls mit Wasser sondert sich z. B. sofort die Stärke vom Kleber. Die nach wiederholtem Anrühren mit Wasser gereinigte und abgesetzte Stärke wird bei mäßiger Temperatur getrocknet. — Beim Erhitzen der Stärke mit Wasser tritt Kleisterbildung ein, indem die Schichten der Stärkekörner aufquellen. Stärke wird bei Gegenwart von Wasser durch Jod blau gefärbt. Solche Jodstärke wird heute als eine Lösung von Jod in Stärke betrachtet. Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke entfärbt, beim Erkalten tritt die Farbe wieder auf. Die Bildung der blauen Jodstärke wird zur Erkennung freien Jods und der Stärke benutzt. — Formaldehyd verbindet sich mit Stärke zu einer antiseptisch wirkenden Verbindung, die den Namen Amyloform führt. —

Über die Spaltungsprodukte der Stärke s. Glukose und Maltose. — Das käufliche Dextrin, Stärkegummi, wird hauptsächlich durch Erhitzen der Stärke auf 180—200° erhalten; es ist in Wasser löslich und dient als Ersatz für arabisches Gummi (Gummi arabicum).

Unter Brot verstehen wir gewöhnlich ein aus Mehl unter Zuhilfenahme von Hefe oder Sauerteig bereitetes Gebäck. Diese Zusätze bewirken einen Zerfall des unter dem Einflusse der löslichen Fermente aus der Stärke gebildeten Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Hierdurch erfolgt eine Lockerung, das sog. Aufgehen des Teiges, was zur Erzielung eines verdaulichen Gebäcks notwendig ist. Gleichzeitig treten auch saure Gärungen (Essigsäure-, Milchsäure-, Buttersäuregärung) ein; es ist dieses besonders bei Benutzung von Sauerteig der Fall. Schließlich wird der Teig, welcher eine geeignete Konsistenz haben muß, im Ofen bei einer genügend hohen Temperatur (180—300°) gebacken, wodurch die Hefefermente getötet werden, Kohlensäure, Alkohol und Wasser entweichen, eine Verkleisterung der Stärke und teilweise (an der Oberfläche) Dextrinbildung erfolgt, durch welch letztere die äußere Kruste verursacht wird. — Als Lockerungsmittel bedient man sich auch der Backpulver (vgl. Hirschhornsalz, Anorg. Chemie), des Rums, Arraks, zu Schnee geschlagenen, also reichlich Luft einschließenden Eiweißes usw.

Die Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ ist ausschließlich ein vegetabilisches Produkt. Um sie im reinen Zustande aus der Pflanze zu erhalten, sind mitunter sehr umständliche Verfahren der Reinigung bzw. Trennung von den die Cellulose begleitenden Substanzen anzuwenden. Fast reine Cellulose ist die gereinigte Baumwolle, die Samenhaare von Gossypium-Arten. Die Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagentien. Konzentrierte Schwefelsäure wandelt sie in eine stärkeähnliche Substanz, Amyloid, um. Schwefelsäure mäßig starker Konzentration (1 Vol. $H_2SO_4$ + $^1/_2$ Vol. $H_2O$) verkleistert die Cellulose auf der Oberfläche; ungeleimtes Papier (Filtrierpapier) wird dabei in sog. Pergamentpapier übergeführt. In Kupferoxydammoniak (Schweizerschem Reagens, s. Anorg. Chemie) ist Cellulose löslich. Solche Lösungen dienen zur Erkennung der Cellulose und finden eine be-

sondere technische Verwertung, indem sie zur Erzeugung von künstlicher Seide das zu verarbeitende Material sind. Beim Behandeln mit Salpetersäure unter verschiedenen Umständen entstehen Salpetersäureäther, sog. Nitrocellulosen, von denen die Kollodiumwolle und Schießbaumwolle genannten Nitrocellulosen die wichtigsten sind. Die erstere ist hauptsächlich Dinitrocellulose $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, die letztere Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_2)_3O_5$. Die Lösung der erstern in Äther heißt Kollodium, die Nitrocellulose selbst auch Kolloxylin. Die Kollodiumwolle läßt sich mit Kampfer (ev. unter Zusatz von Zinkoxyd und färbenden Substanzen) zu einer hornartigen Masse, sog. Celluloid, verarbeiten, welche zur Fabrikation zahlreicher Gebrauchsgegenstände (z. B. Kämmen, Kragen, Manschetten) Verwendung findet, aber wegen ihrer Feuergefährlichkeit Vorsicht erfordert. — Die Dinitrocellulose dient ebenfalls zur Fabrikation von Kunstseide. Mit einer ätheralkoholischen Lösung werden dünne Nitrocellulosefäden bereitet, die dann nach dem Denitrieren (mittels Schwefelammonium usw.) die künstliche Seide darstellen[1]). Die Trinitrocellulose führt den Namen Pyroxylin und dient zur Fabrikation von Sprengstoffen, da sie die Eigenschaft besitzt, durch Schlag usw. heftig zu explodieren. Die zu Sprengstoffen zu verwendende Cellulose kann verschiedenen Ursprungs sein, z. B. Stroh, Jute, Sägespäne usw. Derartige Nitrocellulosen bilden auch den wesentlichen Bestandteil der sog. rauchschwachen Pulver, deren Bereitungsweise in den meisten Fällen ein Geheimnis ist.

**Glukoside.** In sehr naher Beziehung zu den Zuckerarten stehen die Glukoside (Glykoside), welche die Eigenschaft besitzen, durch Aufnahme der Elemente des Wassers entweder

[1]) Zur Fabrikation künstlicher Seide dienen auch noch andere Cellulosefabrikate (z. B. Celluloseacetat). Ein der künstlichen Seide ziemlich gleiches Präparat ist das künstliche Roßhaar.

unter dem Einfluß eines Fermentes oder verdünnter Säuren oder Alkalien unter Zuckerbildung (dieser Zucker ist in vielen Fällen eine Pentose) und Bildung eines oder mehrerer anderer Körper Zersetzung zu erleiden. Bewirkt die fermentative Spaltung das Emulsin, so nennt man das Glukosid Glukosid der $\beta$ Reihe, bewirkt die Spaltung aber die Invertase, so gehört das Glukosid der $\alpha$ Reihe an. Die Glukoside finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, aber auch im Tierkörper sind sie aufgefunden worden. Man betrachtet jene Verbindungen meist als ätherartige Abkömmlinge der Zuckerarten. Da solche Abkömmlinge auch die Di-, Tri- und Polysaccharide sind, so werden auch diese häufig Glukoside genannt. Einige Glukoside bieten besonderes Interesse, da sie oder ihre Zersetzungsprodukte zu besonderen Zwecken Anwendung gefunden haben (Salicin, Amygdalin usw.) Über die Darstellung der Glukoside aus der Pflanze läßt sich etwas Zusammenhängendes nicht angeben; in manchen Fällen wird das Glukosid aus dem Pflanzenauszuge mit Tannin niedergeschlagen, worauf das Tannat mit Zinkoxyd, Bleioxyd oder Kalk zersetzt wird. — Wiederholt ist es gelungen, die Glukoside aus ihren Spaltungsprodukten zurückzubilden (Amygdalin s. d.); in der jüngsten Zeit sind, von den Zuckerarten ausgehend, durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösungen der Zucker in Alkoholen und durch Einwirkung von Acetochlorglukose (S. 117) auf die Lösungen der Phenole in alkoholischer Kalilauge Verbindungen erhalten worden, welche als Alkohol- bzw. Phenoläther der Glukose und darum als wahre Glukoside zu betrachten sind. Die nach der ersteren Methode erhältlichen Alkoholglukoside gehören zum Teil der $\alpha$, zum Teil der $\beta$ Reihe an, die nach der andern Methode erhältlichen Phenolglukoside der $\beta$ Reihe.

Speziell ist über die Glukoside folgendes zu erwähnen.

Das Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$ ist in den bittern Mandeln enthalten und zerfällt unter dem Einflusse des in den Mandeln ebenfalls vorkommenden Ferments Emulsin in Zucker und Benzaldehydcyanwasserstoff: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\ H_2O = 2\ C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O \cdot HCN$ (Benzaldehydcyanwasserstoff); letztere Verbindung ist der wesentliche Bestandteil des Bittermandelwassers und Kirschlorbeerwassers der Apotheken, welches durch Destillation von zerstoßenen bittern Mandeln bzw. Kirschlorbeer mit Wasser erhalten wird. Eine partielle Spaltung erleidet das Amygdalin durch Maltase; es entsteht hierbei Zucker und ein neues Glukosid, das Mandelsäurenitrilglukosid $C_6H_5\ (CH \cdot CN) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$; aus beiden läßt sich durch Einwirkung von Maltase das Amygdalin wieder zurückbilden. — Das myronsaure Kalium (Sinigrin) $C_{10}H_{16}KNS_2O_9$ ist das Glukosid des Senfs und wird unter dem Einfluß des in dem Senf enthaltenen Ferments Myrosin in Zucker, saures schwefelsaures Kalium und Senföl gespalten: $C_{10}H_{16}KNS_2O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HKSO_4 + C_3H_5NCS$ (Senföl). — Das Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ ist das Glukosid der Weiden und Pappeln; es findet wegen seines bittern Geschmacks als Bittermittel Anwendung. — Andere Glukoside sind Saponin in der Seifenwurzel, Digitalin im Fingerhut usw.

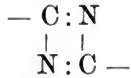
**Cyanverbindungen.** Die organischen Cyanverbindungen haben sehr vielfach das Eigentümliche, daß sie in mehreren unter sich isomeren Formen auftreten. Isomere Verbindungen haben wir unter den anorganischen aber nur selten, z. B. Cyan $(CN)_2$ und Tricyan, Paracyan, Cyanur $(CN)_3$, Cyanchlorid CNCl und Cyanurchlorid $(CNCl)_3$, Cyansäure CONH und Cyanursäure $(CONH)_3$ usw., von welchen die einen Isomeren ein dreimal so großes Molekulargewicht als die anderen haben. Dagegen existiert nur eine einzige Blausäure und ein einziges Cyankalium, ein

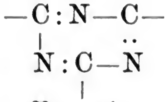
einziges Rhodankalium usw., während es wieder zwei Arten von Äthern der Blausäure, der Cyanursäure und der Rhodanwasserstoffsäure gibt, welchen bei gleich großer Molekulargröße eine verschiedene Konstitution zugeschrieben werden muß, so daß wir unter den organischen Cyanverbindungen im allgemeinen einfache und Tricyanverbindungen und von beiden wieder normale und Isoverbindungen zu unterscheiden haben. Die Tricyanverbindungen werden auch Cyanurverbindungen genannt. Endlich können noch Dicyanverbindungen vorkommen, von welchen nicht weiter gesprochen werden soll.

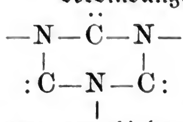
Man nimmt nun auf Grund des chemischen Verhaltens an, daß die verschiedenen Isomerieformen durch folgende Bindungsart bedingt werden:

— C ⋮ N
Normale einfache Cyanverbindungen

: C : N —
Isocyanverbindungen


Dicyanverbindungen


Normale Cyanurverbindungen

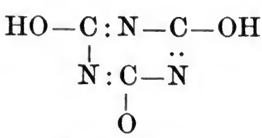

Isocyanurverbindungen

Denkt man sich in den normalen einfachen Cyanverbindungen die vierte (durch den Strich angedeutete) Wertigkeit am Kohlenstoff durch Alkoholradikale (Methyl, Äthyl usw.) ersetzt, so erhält man die Nitrile der Säuren, über deren Bedeutung bei den Säuren gesprochen worden ist; ist in den einfachen Isocyanverbindungen die durch den Strich angedeutete Wertigkeit des Stickstoffs durch ein Alkoholradikal gebunden, so erhält man die sog. Isonitrile oder Carbyl-

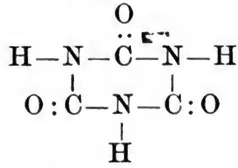
amine, in denen zwei freie Wertigkeiten am Kohlenstoff angenommen werden, wenn man den Isocyanverbindungen nicht gerade die Atomgruppierung C ⋮ N — geben will, wie das mitunter geschieht. Die Cyanurform der Nitrile und Isonitrile existiert nicht. Cyanurverbindungen treten nur dann neben den einfachen Cyanverbindungen auf, wenn an die Cyangruppe noch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff herantritt. Von den Grundformen CONH (Cyansäure) CNSH (Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure) und CN·$NH_2$ (Cyanamid) können also Cyanurformen existieren. In den normalen ist das Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom nebst Wasserstoff an den Kohlenstoff der Cyangruppe gebunden. In den diesen Verbindungen entsprechenden Isoverbindungen aber sind die beiden durch Punkte gekennzeichneten Kohlenstoffvalenzen (s. oben) durch Sauerstoff, Schwefel oder die Imidgruppe NH gesättigt, so daß die durch den Strich markierten Wertigkeiten der Stickstoffatome mit Wasserstoff gesättigt werden, entsprechend folgendem Beispiel:

HO—C ⋮ N — Cyansäure

O : C : N—H — Isocyansäure



Cyanursäure



Isocyanursäure.

In Wirklichkeit werden die Verhältnisse dadurch einfacher, daß nicht alle theoretisch denkbaren Isomeren bekannt sind. Wir haben heute folgendes zu unterscheiden:

1) Es gibt eine Blausäure von der Formel HN : C :, von welcher sich auch die Salze ableiten, z. B. KN : C :;

dagegen gibt es zwei Arten von Äthern: die Nitrile von der allgemeinen Formel $R \cdot C \vdots N$[1]) und die Isonitrile von der Formel $RN : C$:

2) Es gibt eine Cyansäure von der Formel $HN : CO$, von welcher sich auch die Salze ableiten, z. B. $KN : CO$. Es gibt auch nur eine Art von Äthern, die Isocyansäureäther von der Formel $RN : CO$; die Äther der normalen Cyansäure, die Cyanätholine, existieren nicht.

3) Es gibt eine Cyanursäure von der Formel $(HN : CO)_3$, dagegen zwei Arten von Äthern: die normalen Cyanursäureäther von der Formel $(RO \cdot C \vdots N)_3$ und die Isocyanursäureäther von der Formel $(RN : CO)_3$.

4) Es gibt eine Rhodanwasserstoffsäure von der Formel $HS \cdot C \vdots N$ und eine Reihe von Salzen, z. B. $KS \cdot C \vdots N$, dagegen zwei Arten von Äthern: die wahren (d. i. normalen) Rhodanäther von der Formel $RS \cdot C \vdots N$ und die Isorhodanäther von der Formel $RN : C : S$.

5) Es gibt eine Trithiocyanursäure von der Formel $(HS \cdot C \vdots N)_3$, von welcher sich auch die eine Art der Äther ableitet.

6) Es gibt ein Cyanamid $H_2N \cdot C \vdots N$ und ein Cyanuramid, das Melamin $(HN : C : NH)_3$, dagegen zwei Arten alkylierter Melamine: die normalen Alkylmelamine $[HN(CH_3) \cdot C \vdots N]_3$ und die Alkylisomelamine $[CH_3N : C : NH]_3$.

Von diesen Verbindungen sollen hier nur die Nitrile, Isonitrile und Isorhodanäther, die sogenannten Senföle, sowie das Cyanamid hervorgehoben sein. —

Die **Nitrile** werden entweder durch Wechselzersetzung zwischen Cyankalium und Alkylhaloiden (a) oder Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kalium (b) oder durch Destillation

---

[1]) R bedeutet ein Alkoholradikal, z. B. Methyl, Äthyl usw. (s. S. 51 Anm.).

der Ammoniumsalze der Säuren (c) oder durch Einwirkung von Chlorphosphor auf die Säureamide (d) gewonnen:

a) $C_2H_5J + KNC = C_2H_5 \cdot CN + KJ$,
b) $C_2H_5O \cdot SO_3K + KNC = C_2H_5 \cdot CN + K_2SO_4$,
c) $CH_3 \cdot COONH_4 = CH_3 \cdot CN + 2\,H_2O$,
d) $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + PCl_5 = CH_3 \cdot CN + POCl_3 + 2\,HCl$.

Von den Eigenschaften der Nitrile ist bereits a. a. O. hervorgehoben, daß sie sich zu Säuren verseifen lassen und daß sie durch nascierenden Wasserstoff in primäre Aminbasen übergeführt werden. — Die durch Blausäureadditon an Aldehyde und Ketone entstehenden Nitrile liefern bei der Verseifung *α* Oxysäuren.

Isonitrile bilden sich zu einem kleinen Teile stets bei den Nitrilbildungen a und b. Nimmt man aber Cyansilber und Alkylhaloide, so entsteht überwiegend Isonitril; eine andere Bildungsweise ist die der Einwirkung des Chloroforms auf die alkoholische Lösung einer primären Base bei Gegenwart von alkoholischem Kali $CCl_3H + C_2H_5NH_2 + 3KOH = C_2H_5 \cdot NC + 3KCl + 3H_2O$. Die Reaktion kann zum Nachweis des Chloroforms benutzt werden, da die Isonitrile durch ihren widerlichen Geruch kenntlich sind.

Das Allylsenföl, welches sich in einer eigenartigen Verbindung (s. Glukoside) im Senfsamen vorfindet, wird künstlich durch Wechselwirkung zwischen Rhodankalium und Allyljodid ($KCNS + C_3H_5J = KJ + C_3H_5 \cdot NCS$) erhalten, bei welchem Prozeß das zunächst entstehende Allylrhodanat $C_3H_5 \cdot SCN$ sich in das isomere umlagert, wie sich nachweisen läßt. — Für die Bildung von Senfölen gibt es noch eine besondere hier nicht weiter zu erörternde Reaktion, bei welcher Schwefelkohlenstoff und primäre Aminbasen in Anwendung kommen (vgl. S. 56).

Die Kalkverbindung des Cyanamids, das Calciumcyanamid $CaCN_2$, entsteht beim Überleiten von Stickstoff

über Calciumcarbid bei Dunkelrotglut oder Weißglut. Es wird als Düngemittel angewendet.

Eine besondere Klasse von Cyanverbindungen bilden die Knallsäure und ihre Salze; letztere wurden früher als Salze des Nitroacetonitrils aufgefaßt und der Knallsäure die Formel $CH_2(NO)_2 \cdot CN$ gegeben. Heute betrachtet man die Knallsäure als isomer mit der Cyansäure und gibt ihr die Formel $HO \cdot N{:}C{:}$. Das Knallsilber $AgO \cdot N : C$ und das Knallquecksilber $Hg(O \cdot N{:}C)_2$ werden durch Versetzen der Lösungen der betreffenden Metalle in Salpetersäure mit Alkohol dargestellt: beide Salze dienen zur Fabrikation von Knallerbsen, Zündhütchen usw.

**Abkömmlinge der Kohlensäure.** Unter den anorganischen Verbindungen ist die Kohlensäure $CO(OH)_2$ als zweibasische Säure betrachtet worden. Als solche kann sie auch hier aufgefaßt werden und außerdem als die einfachste Oxysäure, als Oxyameisensäure $HO \cdot COOH$. Als zweibasische organische Säure charakterisiert sich die Kohlensäure dadurch, daß beide Hydroxylgruppen gleichwertig sind und darum jede Hydroxylgruppe als Teil einer Carboxylgruppe aufgefaßt werden kann. Von der Kohlensäure $CO(OH)_2$ müssen sich somit ebenso viele Verbindungen ableiten lassen wie von jeder anderen zweibasischen Säure, wie sich folgendermaßen zusammenstellen läßt:

1) Neutrale und saure Salze (s. Anorganische Chemie),

2) Säurechlorid $COCl_2$, Phosgengas, Carbonylchlorid, und Säurehalbchlorid $COCl \cdot OH$ ($= Cl \cdot COOH$), Chlorameisensäure, nur in ihren Äthern bekannt,

3) Säureamid $CO(NH_2)_2$, Harnstoff und Säurehalbamid $CO(NH_2) \cdot OH$ ($= NH_2 \cdot COOH$), Carbaminsäure, deren Ammoniumsalz einen Bestandteil des käuflichen kohlensauren Ammoniums ausmacht,

4) Äther $CO(OC_2H_5)_2$, Kohlensäureäther, und Alkylkohlensäure $CO(OC_2H_5)\,OH$ ($= C_2H_5O \cdot COOH$).

Von allen diesen Verbindungen ist hier der Harnstoff als die wichtigste zu betrachten, da sich von ihm eine Anzahl wichtiger, natürlich vorkommender Verbindungen ableitet.

Der **Harnstoff** findet sich namentlich im Harn der Säugetiere und der Vögel; er ist die erste organische Verbindung, welche aus organischer Substanz erhalten worden ist (1828 durch Wöhler). Da der Harnstoff das Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er künstlich nach den für die Säureamide geltenden Methoden: durch Einwirkung des Ammoniaks auf Phosgengas (a) oder Kohlensäureester (b) oder Kohlensäure und Erhitzen des gebildeten carbaminsauren Ammoniums auf 130—140° (c 1 und 2).

a) $4\ NH_3 + COCl_2 = CO(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$,

b) $2\ NH_3 + CO(OC_2H_5) = CO(NH_2)_2 + 2\,C_2H_5OH$,

c) 1. $2\ NH_3 + CO_2 = CO(NH_2)OH \cdot NH_3$,

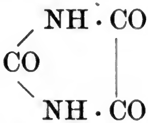
2. $CO(NH_2)OH \cdot NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$.

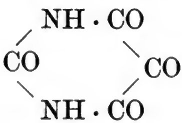
Außerdem bildet sich Harnstoff noch bei verschiedenen anderen Reaktionen, z. B. durch Umlagerung des cyansauren Ammoniums: $CO\,NH \cdot NH_3 = CO(NH_2)_2$. — Aus Harn (im menschlichen Harn sind 2—3 % Harnstoff enthalten) erhält man den Harnstoff, indem man den eingedickten Harn mit Salpetersäure versetzt, den ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoff $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ durch Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure reinigt und mit Baryumcarbonat versetzt: $2\,CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + BaCO_3 = 2\,CO(NH_2)_2 + Ba(NO_3)_2 + HO_2 + CO_2$. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und dem Trockenrückstand mit Alkohol der Harnstoff entzogen. — Der Harnstoff kristallisiert in langen Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, besitzt einen dem Salpeter ähnlichen Geschmack und verhält sich gegen Alkalien (a) und salpetrige Säure (b) wie die Säureamide:

a) $CO(NH_2)_2 + 2\,KOH = K_2CO_3 + 2NH_3$,

b) $CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O$.

Harnstoffe, in denen Alkyle im Ammoniakrest enthalten sind, sog. alkylierte Harnstoffe, können nach ähnlichen Methoden wie der gewöhnliche Harnstoff bereitet werden. — Auch läßt sich im Harnstoff an jeder $NH_2$-Gruppe ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal (Acetyl usw.) ersetzen. Solche Verbindungen heißen Ureide (z. B. Acetylharnstoff usw.). Die Ureide der zweibasischen Säuren, welche sich vom Harnstoff durch Vertretung zweier Wasserstoffatome, von denen je eins einer $NH_2$-Gruppe angehört, durch die zweiwertigen Säureradikale ableiten lassen, sind dadurch interessant, daß eine Anzahl derselben als Zersetzungsprodukte bzw. Oxydationsprodukte der Harnsäure aufgefunden wird, z. B.:

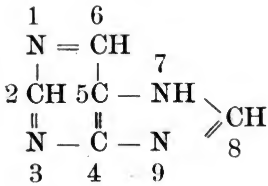

Oxalylharnstoff (Parabansäure).


Mesoxalylharnstoff (Alloxan).

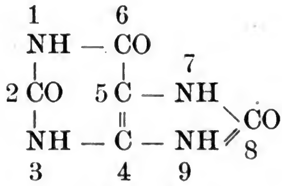
Die Harnsäure (Trioxypurin) $C_5H_4N_4O_3$ findet sich namentlich im Harn der Fleischesser (Carnivoren) und in den Exkrementen der Vögel und Reptilien. Zur Darstellung derselben kocht man zweckmäßig Guano zur Entfernung der phosphorsauren Salze mit Salzsäure aus, extrahiert den Rückstand mit Natronlauge und fällt aus dem gebildeten harnsauren Natrium mit Salzsäure die Harnsäure; oder man kocht Schlangenexkremente (die harnsaures Ammoniak enthalten) mit Natronlauge (Bildung von harnsaurem Natrium) und fällt die Harnsäure mit Salzsäure. — Synthetisch ist Harnsäure auf verschiedenen Wegen erhalten worden, z. B. durch Erhitzen von Glykokoll mit Harnstoff auf 200°: $C_2H_3(NH_2)O_2 + 3\,CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3\,NH_3 + 2\,H_2O$ und Erhitzen von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff: $CCl_3$

$\cdot CH(OH) \cdot CO(NH_2) + 2\,CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3\,HCl + NH_3 + H_2O$. Die Harnsäure stellt ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Dampft man Harnsäure mit Salpetersäure ein und versetzt den Rückstand mit Ammoniak, so entsteht eine schön rote Färbung. Die entstandene Verbindung heißt Murexid; sie ist purpursaures Ammonium $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3$, welches mit 1 Mol. Wasser kristallisiert; es wurde vor der Entdeckung der Anilinfarben in der Färberei vielfach gebraucht. Auch aus einzelnen Zersetzungsprodukten der Harnsäure (z. B. Alloxantin) läßt sich Murexid bereiten. — In naher Beziehung zur Harnsäure steht auch das in manchen tierischen Sekreten vorkommende Xanthin (Dioxypurin) $C_5H_4N_4O_2$. Ersetzt man in letzterem zwei Wasserstoffatome durch 2 Methyle ($2 \times CH_3$), so erhält man das Theobromin (Dimethyldioxypurin) $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, welches in den Kakaobohnen enthalten ist, und das in sehr kleinen Mengen im Thee vorkommende Theophyllin; ersetzt man im Theobromin noch ein Wasserstoffatom durch Methyl, so erhält man Coffein, Thein (Trimethyldioxypurin) $C_8H_{10}N_4O_2 = C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, welches sich im Thee und Kaffee sowie in der Guarana vorfindet.

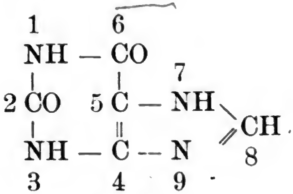
Für die synthetische Bereitung dieser Verbindungen ist auch die Harnsäure das Ausgangsmaterial. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht z. B. aus ihr das 8-Methylxanthin, welches bei der Methylierung 1 · 3 · 7 · 8 Tetramethylxanthin (8-Methylcoffein) liefert, aus dem beim Chlorieren Trichlor-8-methylcoffein und Tetrachlortetramethylxanthin entsteht. Ersteres spaltet die chlorierte Gruppe leicht unter Bildung von Coffein, letzteres beide chlorierte Gruppen leicht unter Bildung von Theophyllin ab. Die Beziehung dieser Verbindungen zueinander zeigt folgende Übersicht, in welcher die Kohlenstoff- und Stickstoffatome numeriert sind:



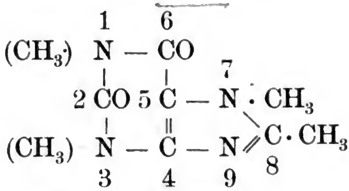
Purin.



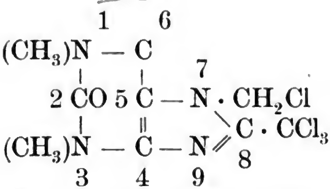
Harnsäure.



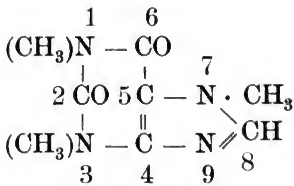
Xanthin.



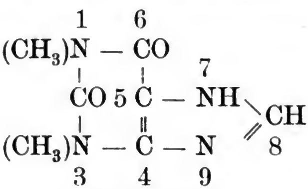
Tetramethylxanthin.



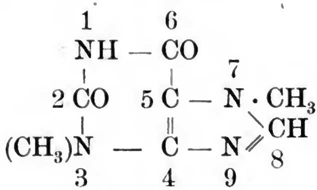
Tetrachlortetramethylxanthin.



Coffein.



Theophyllin.



Theobromin.

Als Abkömmlinge des Purins sind auch die Nukleinbasen (s. Nukleine) Adenin (6. Aminopurin), Guanin (2. Aminoxanthin) und Hypoxanthin (6. Oxypurin) aufzufassen.

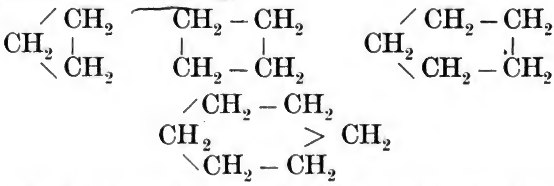
# Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome.

(Cyklische Verbindungen.)

In den cyklischen Verbindungen befindet sich wenigstens ein Teil der Kohlenstoffatome in ringförmiger Anordnung, wogegen der übrige Teil eine kettenförmige Anordnung haben kann. Es gibt aber zwei Arten der cyklischen Anordnung: entweder beteiligen sich am Ringschluß nur Kohlenstoffatome — und dann nennt man die Verbindung isocyklisch oder carbocyklisch, oder es beteiligen sich am Ringschluß auch noch Atome anderer Elemente — und dann heißt die Verbindung heterocyklisch.

## Isocyklische Verbindungen.

Der einfachste Fall einer isocyklischen Verbindung ist der, daß drei Kohlenstoffatome einen Ring bilden und zwischen den Kohlenstoffatomen einfache Bindung ist. So entsteht eine 3 × $CH_2$ (Methylen) enthaltene cyklische Verbindung, das Trimethylen $C_3H_6$; dann folgen die kohlenstoffreicheren Ringe: das Tetramethylen $C_3H_8$, das Pentamethylen $C_5H_{10}$, das Hexamethylen $C_6H_{12}$.



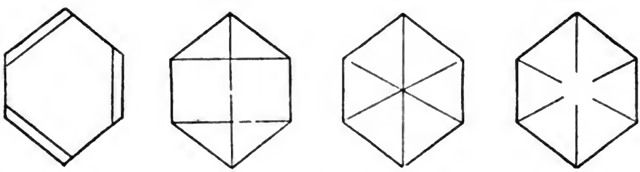
Man sieht, daß solche Kohlenwasserstoffe mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n}$, den Olefinen, isomer sind, sich aber von letztern chemisch durch den Mangel der Additionsfähigkeit unterscheiden müssen. In die Kategorie der obigen cyklischen Verbindungen gehört auch wenigstens ein Teil der

sog. Naphthene, welche Bestandteile des kaukasischen Erdöls sind, z. B. das Cyklohexan $C_6H_{12}$ (Hexahydrobenzol) und Methylcyklohexan $C_7H_{14}$ (Hexahydrotoluol).

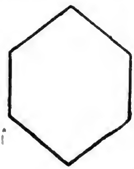
Die wichtigsten der isocyklischen Verbindungen sind diejenigen, welche 6 Kohlenstoffatome im Ringe haben; sie umfassen die Gesamtheit der sog. aromatischen Verbindungen und der Terpene.

Aromatische Verbindungen. Der Name „aromatische Verbindungen" wurde früher für alle Verbindungen angewendet, welche nicht aliphatisch waren, und bezog sich nach dem früheren Stande der Kenntnisse auf das Benzol und seine Abkömmlinge; wo heute der jetzt weniger gebräuchliche Name angewendet wird, wird zwar an das Benzol und seine Abkömmlinge auch gedacht, aber ohne die Vorstellung, daß solche Verbindungen sich durch ein Aroma auszeichnen und z. B. aus Harzen oder Ölen bereitet werden.

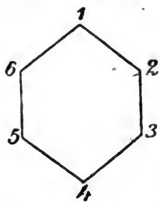
Das obige Hexamethylen ist identisch mit dem Hexahydrobenzol, welches durch Hydrierung des Benzols erhalten wird: $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$. In dem Benzol $C_6H_6$ sind an einem Ringe von 6 Kohlenstoffatomen 6 Wasserstoffatome gebunden, welche, was beachtenswert ist, untereinander vollkommen gleichwertig sind. Die Frage, wie die Kohlenstoffatome angeordnet sind, ist sehr häufig von den Chemikern erörtert und experimentell zu beweisen gesucht worden. Hier sollen nur einige der verschiedenen Bindungsformeln kurz angegeben werden:



An jeder Ecke der Formel ist eine CH-Gruppe anzunehmen. Die erste Formel ist die älteste von Kekulé dargelegte Sechseckformel, die zweite entspricht der sog. Prismenformel, welche die sechs Kohlenstoffatome sich in den Raum und in die Ecken eines gedachten Prismas anordnen läßt,-die dritte Formel ist die Diagonalformel und die vierte die zentrische; die letztere scheint heute die größte Wahrscheinlichkeit zu haben. Da alle diese Formeln, auf deren Berechtigung hier nicht näher eingegangen werden kann, als Schriftzeichen zu umständlich sind, so bedient man sich, wo zur Erklärung und Übersicht eine Sechseckformel geschrieben werden soll, des einfachen Sechseckzeichens (nebenan) und läßt die Frage nach der Art der Kohlenstoffbindung ganz außer Betracht.



Da in dem Benzol die sechs Wasserstoffatome gleichwertig sind, so gibt es auch nur eine Art von Monosubstitutionsprodukten: $C_6H_5Br$, $C_6H_5 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot OH$, $C_6H_5 \cdot COOH$ usw. Anders ist es aber, wenn in dem Benzol mehr als ein Wasserstoffatom durch ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe vertreten wird. Zur Erklärung dessen seien die 6 Kohlenstoffatome des Benzols mit Zahlen bezeichnet. — Sind an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 die beiden Wasserstoffatome z. B. durch Chlor ersetzt, so kann eine solche Verbindung nicht identisch sein mit einer, in welcher die Chloratome an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 oder 1 und 4 stehen. Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 5 oder 1 und 6 ist dagegen wieder identisch mit Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 bzw. 1 und 2. Es gibt also 3 Arten von Disubstitutionsprodukten mit der Beziehung 1 und 2 (d. i. benachbart), 1 und 3 (d. i. zweitbenachbart), 1 und 4 (d. i. drittbenachbart). Diese



Substitutionen werden gewöhnlich als *Ortho*- (o d. i. 1:2), *Meta*- (m d. i. 1 : 3) und *Para*substitutionen (p d. i. 1:4) unterschieden. Drei Substitutionsprodukte gibt es auch, wenn die substituierenden Elemente oder Gruppen ungleich sind, z. B. Chlor und Hydroxyl usw. — Werden mehr als 2 Wasserstoffatome im Benzol ersetzt, so ist die Anzahl der Isomeren verschieden, je nachdem die Substituenten gleichartig (z. B. nur Halogen oder nur Hydroxyl) oder ungleichartig sind. Dieses soll nicht weiter ausgeführt werden.

Außer der genannten Art der Isomerie durch Substitution am Kern (der sog. *Orts*- oder *Stellungsisomerie*) gibt es noch eine, welche sich auf die *Seitenkette* der Kohlenstoffatome in den Homologen des Benzols bezieht, z. B. auf das Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ usw. Hier kommt außer der Ortsisomerie noch diejenige Isomerie in Betracht, welche früher bei den Verbindungen mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome behandelt worden ist. Bei Benzolverbindungen mit einer Seitenkette gibt es schon beim Eintreten *eines* Substituenten (z.B. eines Atoms Chlor) wenigstens vier isomere Verbindungen, indem der Substituent entweder in den Kern oder in die Seitenkette tritt.

Das Benzol und seine Abkömmlinge unterscheiden sich chemisch dadurch von den aliphatischen Verbindungen, daß durch Einwirkung der Halogene, der Salpetersäure und der Schwefelsäure Wasserstoff im Kern durch Halogen, durch die Nitrogruppe ($NO_2$) und durch die Sulfogruppe ($SO_3H$) ersetzt werden kann. Die Nitroverbindungen sind hier durch die Eigenartigkeit des sich mit ihnen vollziehenden Reduktionsprozesses charakterisiert. Allerdings entstehen durch Reduktion auch hier Amidoverbindungen (Amidobenzol aus Nitrobenzol usw.); zwischen den Nitro- und Amidoverbindungen treten aber als Zwischenglieder noch die Azoverbindungen (s. später) auf. Auch die letzten Reduktionsprodukte der

Nitrokörper, die Amidoverbindungen, verhalten sich charakteristisch gegen salpetrige Säure. Allerdings wird durch das letztere Reagens bei Innehaltung gewisser Verhältnisse die Nitrogruppe durch Hydroxyl unter Stickstoffentwicklung ersetzt, aber als Zwischenglied tritt eine Diazoverbindung (s. später) auf[1]). —

Bei den Benzolabkömmlingen werden die Verbindungen mit Hydroxyl am Kern Phenole genannt, z. B. $C_6H_5 \cdot OH$, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_3(OH)_3$; durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Kern oder in der Seitenkette durch eine Carboxylgruppe entstehen Säuren, z. B. $C_6H_5 \cdot COOH$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, welchen Aldehyde und Alkohole entsprechen; ferner gibt es Oxysäuren, Amidosäuren, Nitrosäuren usw. Überhaupt können bei den Benzolabkömmlingen alle Veränderungen am Kern wie bei dem Benzol und alle Veränderungen in der Seitenkette wie bei den aliphatischen Verbindungen eintreten. Darum kehren bei den allgemeinen Bildungsweisen der Verbindungen aus der Benzolreihe meist dieselben Arten wieder, wie sie bei den aliphatischen Verbindungen waren: analoge Bildung der Säuren aus Aldehyden und Alkoholen, analoge Bildung der Äther, analoge Bildung der Ketone usw.

Aus aliphatischen Verbindungen sind auf einfachem Wege mehrere Benzolabkömmlinge und das Benzol erhalten und ebenso umgekehrt Benzolabkömmlinge auf einfachem Wege in aliphatische Verbindungen übergeführt worden. Indes entsteht durch trockene Destillation der Steinkohle eine

---

[1]) Unter bestimmten Bedingungen sind auch Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe erhalten worden. Diese zeigen aber ein anderes chemisches Verhalten, so daß ihnen also eine andere Konstitution zugeschrieben werden muß. Man nimmt an, daß an ein und demselben Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome durch die zweiwertige Gruppe $N = N$ ersetzt sind, z. B. Diazomethan $CH_2\langle{N \atop N}$ (N‖N), Diazoessigester $(N‖N)\rangle CH \cdot COO \cdot C_2H_5$.

Anzahl der wichtigsten Benzolverbindungen, die das Ausgangsmaterial für die Darstellung der vielen anderen sind. Im Grunde genommen ist es also richtig, daß die Benzolabkömmlinge Teerprodukte und die große Anzahl der Farben, soweit sie von Teerprodukten ihren Ausgang nehmen, Teerfarben genannt werden.

Zur Übersicht sei nun noch erwähnt, daß mit dem Eintritt der Seitenketten in das Molekül des Benzols und den Veränderungen der Seitenketten nach Art der aliphatischen Verbindungen (Bildung von Alkoholen, Aldehyden, Säuren usw.) die Veränderungen, die das Benzol erleiden kann, keineswegs abschließen. Es können vielmehr auch mehrere Benzolkerne sich miteinander verbinden und so das Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, das Diphenylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ usw. bilden; auch kann die Seitenkette noch mit einem oder mehreren Benzolresten verbunden sein, z. B. zu Diphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$, Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ usw., und endlich können kombinierte Benzolsysteme entstehen, indem jedesmal zwei Benzolkernen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam werden, z. B. Naphthalin, Anthracen usw. Verbindungen letzterer Art unterscheiden sich dann um die Differenz von $C_4H_2$ voneinander: $C_6H_6$, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$.

**Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohle.** Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohle sind ganz besonders im Gehalt an basischen und sauren Verbindungen voneinander verschieden; bei den erstern überwiegen die sauren Verbindungen, als deren hervorragender Anteil der Holzessig anzusehen ist; unter den Produkten der Steinkohlendestillation treten die basischen Verbindungen hervor, deren wesentlicher Teil das Ammoniak ist. Sowohl aus Holz wie aus Steinkohle entstehen als Destillationsprodukte:

1) Gasförmige Verbindungen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen beladen mit Benzol, Naphthalin usw.; sie bilden in ihrer Gesamtheit als Produkte der Steinkohle das Leuchtgas.

2) Der sog. Teer, bestehend aus Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe (Benzol, Toluol, Naphthalin usw.), aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Phenolen, Säuren und aus basischen Verbindungen (Pyridin, Pyrrol, Chinolin, Anilin usw.).

3) Der wässerige Anteil, welcher bezüglich des Holzes den sog. Holzessig, bezüglich der Steinkohle das sog. Ammoniakwasser darstellt.

4) Der kohlenstoffreiche Rückstand: die Holzkohle aus Holz und der Koks aus Steinkohle.

**Einwirkung von Halogen, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol und seine Abkömmlinge.** Die für Benzol und seine Abkömmlinge erwähnte eigenartige Einwirkung der Halogene, der Salpetersäure und der Schwefelsäure läßt sich in folgender Weise kurz zusammenfassen.

Chlor und Brom substituiern in der Kälte den Wasserstoff des Benzolkerns, in der Hitze (also beim Einleiten von Chlor oder Bromdämpfen in z. B. siedendes Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$) den Wasserstoff der Seitenkette; im erstern Falle entsteht also z. B. aus Toluol das Chlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CH_3$, im letztern Falle das Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Jod wirkt nur in einzelnen Fällen substituierend. — An dieser Stelle soll bemerkt werden, daß die Halogenderivate nicht stets durch Einwirkung der Halogene auf das Benzol und seine Abkömmlinge dargestellt werden, sondern daß es auch andere Verfahren gibt, z. B. die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Halogen bei Anwendung von Halogenphosphor (z. B. die Bildung von $C_6H_5Cl$ aus $C_6H_5OH$ unter Anwendung von $PCl_5$) und die Ersetzung der Diazogruppe (s. Diazoverbindungen) durch Halogen.

Was die Einwirkung der Salpetersäure angeht, so ist zu

erwähnen, daß es ganz von der Natur der Verbindung, welche behandelt werden soll, und von andern Erfahrungen abhängt, ob konzentrierte oder verdünnte, warme oder kalte Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure angewendet wird. Die entstehenden Verbindungen heißen Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$, Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ usw. Durch Reduktion entstehen aus ihnen endgültig Amidoverbindungen, indem wie bei den aliphatischen Verbindungen die $NO_2$-Gruppe in die $NH_2$-Gruppe übergeführt wird, z. B. aus Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$ das Amidobenzol (Anilin) $C_6H_5 \cdot NH_2$, aus Dinitrobenzol das Diamidobenzol $C_6H_4(NH_2)_2$.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzol und seine Abkömmlinge entstehen sog. Sulfosäuren mit der sog. Sulfogruppe $SO_3H$. Auch hier hängt es von der Natur der zu sulfurierenden Verbindungen und von bestimmten Erfahrungen ab, ob z. B. konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure angewendet wird. — Beim Schmelzen der Sulfosäuren mit Alkalien wird die Sulfogruppe durch OH ersetzt; es entsteht z. B. aus Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$ das Phenol $C_6H_5 \cdot OH$. Welche anderen chemischen Veränderungen die Sulfogruppe erleiden kann, kann übergangen werden.

## A. Benzolverbindungen mit einem Benzolkern.

### Kohlenwasserstoffe.

Die niedrigsten Glieder der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind:

$C_6H_6$ Benzol

$C_7H_8 = C_6H_5 \cdot CH_3$ Toluol

$C_8H_{10}$ {1. $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ Äthylbenzol
2. $C_6H_4(CH_3)_2$ 3 Xylole

$C_9H_{12}$ {1. $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ Propyl- und Isopropylbenzol
2. $C_6H_4(C_2H_5)CH_3$ 3 Äthylmethylbenzole
3. $C_6H_3(CH_3)_3$ 3 Trimethylbenzole

$C_{10}H_{14}$. Von den vielen Isomeren sei nur erwähnt das p[1]) (= para) Isopropylmethylbenzol oder Cymol $C_6H_4(C_3H_7)CH_3$.

Von diesen Verbindungen kommt ein Teil im Steinkohlenteer vor und kann aus demselben mit Vorteil abgeschieden werden. Von künstlichen Bildungsweisen seien hier hervorgehoben: 1) die Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Alkylhaloiden und chlorierten oder (namentlich) bromierten Benzolkohlenwasserstoffen: $C_6H_5Br + CH_3Br + 2\,Na = C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,NaBr$, $C_6H_4Br \cdot CH_3 + CH_3J + 2\,Na = C_6H_4(CH_3)_2 + NaBr + NaJ$, $C_6H_4Br_2 + 2\,CH_3J + 4\,Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,NaBr + 2\,NaJ$; 2) die Einwirkung von Alkylhaloiden auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aliminiumchlorid $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$, $C_6H_6 + 2\,CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,HCl$; 3) die Destillation der sogen. aromatischen Säuren mit Kalk: $C_6H_5 \cdot COOH + CaO = C_6H_6 + CaCO_3$, $C_6H_4(COOH)_2 + 2\,CaO = C_6H_6 + 2\,CaCO_3$, eine Reaktion, welche zu substituierten Kohlenwasserstoffen gleichfalls führt, wenn man von substituierten Säuren ausgeht: $C_6H_4Cl \cdot COOH + CaO = C_6H_5Cl + CaCO_3$, $C_6H_4NO_2 \cdot COOH + CaO = C_6H_5NO_2 + CaCO_3$.

Speziell ist folgendes zu erwähnen.

Das Benzol $C_6H_6$ entsteht synthetisch durch Polymerisation von drei Molekülen Acetylen (vergl. S. 30) beim Durchleiten durch glühende Röhren. Zu seiner Gewinnung dient ausschließlich der Steinkohlenteer bzw. das Stein-

[1]) Wo im folgenden vor dem Namen der Verbindung die lateinischen Buchstaben o, m oder p angebracht sind oder hinter dem Namen der Verbindung die Zahlen 1, 2 usw., soll jedesmal die Stellung der Substituenten am Kern ausgedrückt sein; es bedeutet also z. B. p-Isopropylmethylbenzol oder Isopropylmethylbenzol (1,4) einen Abkömmling des Benzols, in welchem die Isopropyl- und die Methylgruppe sich in Parastellung befinden.

kohlenteeröl und derjenige Bestandteil desselben, welcher bei der Fraktionierung als leichtes Steinkohlenteeröl abgeschieden wird. Nach der Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure (zur Entfernnng basischer Stoffe) und Natronlauge (zur Entfernung der Phenole) und nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Öl rektifiziert. Das bei 80—82° übergehende ziemlich reine Benzol läßt man zur völligen Reinigung bei niederer Temperatur erstarren und preßt dann das feste Benzol aus. — Das Benzol ist eine ätherisch riechende, bei 80,5° siedende Flüssigkeit von dem spez. Gew. 0,899 bei 0°. — Das Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ führt den Namen künstliches Bittermandelöl oder Mirbanöl; es hat einen dem Bittermandelöl (Benzaldehyd) ähnlichen Geruch und wird u. a. in der Parfümerie angewendet. Das Amidobenzol $C_6H_5NH_2$ ist das Anilin. (Vergl. später.)

Das Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ wird gleichfalls aus dem Steinkohlenteer abgeschieden, entsteht aber auch durch Destillation mancher Harze, z. B. des Tolubalsams. — Die Chlorsubstitutionsprodukte mit dem Chlor in der Seitenkette sind das Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, das Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und das Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$. Diese drei Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Wasser den Benzylalkohol bzw. den Benzaldehyd bzw. die Benzoesäure (s. d.).

Das Mesitylen ist symmetrisches (1, 3, 5) Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$; es entsteht synthetisch durch Polymerisation von 3 Molekülen Allylen $C_3H_4$ und durch Kondensation von 3 Molekülen Aceton. —

Das Cymol (p-Isopropylmethylbenzol) findet sich in verschiedenen ätherischen Ölen; es ist dadurch interessant, daß es in naher Beziehung zu den Terpenen steht. —

Das Trinitrobutyltoluol $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$ führt wegen seines Moschusgeruchs den Namen „künstlicher Moschus“.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist zu erwähnen: $C_8H_8 = C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ Phenyläthylen oder Styrol, $C_8H_6 = C_6H_5 \cdot C\vdots CH$ Phenylacetylen.

Das Styrol kann durch Destillation des Storax mit Wasserdämpfen erhalten werden und entsteht u. a. aus der Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$ durch Destillation mit Kalk. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit.

Das Phenylacetylen entsteht aus $\beta$-Bromstyrol (a) oder Acetophenonchlorid (b) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und durch Erhitzen der Phenylpropiolsäure mit Wasser auf 120° oder mit Baryt (c):

a) $C_6H_5 \cdot CBr:CH_2 + KOH = C_6H_5 \cdot C\vdots CH + KBr + H_2O$,

b) $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 + 2\,KOH = C_6H_5 \cdot C\vdots CH + 2\,KCl + 2\,H_2O$,

c) $C_6H_5 \cdot C\vdots C \cdot COOH = C_6H_5 \cdot C\vdots CH + CO_2$.

Das Phenylacetylen bildet wie das Acetylen Metallverbindungen.

**Alkohole.** Die alkoholartigen Benzolabkömmlinge haben die Hydroxylgruppe in der Seitenkette, z. B. $C_6H_5 \cdot CH_2OH$. Auch hier werden die Alkohole nach dem Grade ihrer Oxydierbarkeit (als primäre usw. Alkohole) und nach ihrer Wertigkeit unterschieden. Den Alkoholen entsprechen einfache und gemischte Äther. — Die Entstehungsweise der Alkohole entspricht der der aliphatischen Reihe; man kann also z. B. den Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ aus dem Benzylchlorid, dem Benzaldehyd usw. gewinnen. — Ein zweiwertiger Alkohol ist der Styrolenalkohol $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, welcher aus dem Styroldibromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ dargestellt wird. — Ein ungesättigter Alkohol ist der Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$ (Cinnamylalkohol, Styrylalkohol, Styron), welcher aus seiner Verbindung mit

Zimtsäure, dem Zimtsäure-Zimtester, Styracin, durch Verseifung gewonnen wird.

**Aldehyde.** Die Aldehyde der Benzolabkömmlige werden wie die Aldehyde der aliphatischen Reihe durch Oxydation der primären Alkohole und durch Destillation der Kalksalze der sog. aromatischen Säuren mit ameisensaurem Calcium erhalten, z. B. $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2\ C_6H_5 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}} + 2\ CaCO_3$. — In mancher Beziehung gleichen die sog. aromatischen Aldehyde den aliphatischen, in anderer Beziehung unterscheiden sie sich etwas von ihnen. Der wichtigste Aldehyd ist der Benzaldehyd, das Bittermandelöl $C_6H_5 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}}$, welcher zur Darstellung verschiedener wertvoller Verbindungen dient. Er kann nach den beiden obigen Methoden und durch Zersetzung des Amygdalins (s. Glukoside) erhalten werden. Technisch wird das Bittermandelöl aber durch Einwirkung der Alkalien, der Schwefelsäure oder des Wassers auf Benzalchlorid erhalten

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}} + 2\ HCl$$

oder durch Kochen des Benzylchlorids $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ mit Wasser unter Zusatz von Bleinitrat als Oxydationsmittel. Das Bittermandelöl verbindet sich mit saurem schwefligsauren Kalium und mit Blausäure; die letztere liefert das Nitril der Mandelsäure (s. d.). Der Benzaldehyd ist eine farblose, eigentümlich riechende, bei 179° siedende Flüssigkeit von dem spez. Gew. 1,05 bei 15.° — Der o-Nitrobenzaldehyd (erhältlich durch Oxydation der o-Nitrozimtsäure) ist dadurch charakteristisch, daß er leicht Indigo bildet, wenn man ihn mit Aceton und Natronlauge schüttelt. — Ein ungesättigter Aldehyd ist der Zimtaldehyd $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\diagdown H}}$, welcher den Haupt-

bestandteil des Zimt- und Cassiaöls ausmacht und nach den allgemeinen Methoden erhalten werden kann.

**Ketone.** Die sog. aromatischen Ketone können analog den aliphatischen durch Oxydation der sekundären Alkohole und durch Destillation der Kalksalze einer aromatischen und einer aliphatischen Säure erhalten werden, z. B. $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca$ [benzoesaures Calcium] $+ (CH_3 \cdot COO)_2Ca = 2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ [Acetophenon] $+ 2\,CaCO_3$. Außerdem entstehen sie durch Einwirkung aliphatischer Säurechloride auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: $CH_3 \cdot COCl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + HCl$. — Speziell ist zu erwähnen, daß das Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (gewöhnlich durch Destillation des benzoesauren Calciums mit essigsaurem Calcium dargestellt) unter dem Namen Hypnon als Schlafmittel Anwendung gefunden hat. — Ein ungesättigtes Keton ist das Cinnamylmethylketon oder Benzalaceton $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ (durch Destillation des zimtsauren Calciums mit essigsaurem Calcium dargestellt).

**Säuren.** Die sog. aromatischen Säuren werden wie die aliphatischen durch Oxydation der entsprechenden Alkohole und Aldehyde und durch Verseifung ihrer Nitrile[1]) erhalten. Von den verschiedenen andern Methoden sei die der Einwirkung der Kohlensäure auf Monobrombenzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Natrium erwähnt: $C_6H_4Br \cdot CH_3 + 2\,Na + CO_2 = C_6H_4(CH_3) \cdot COONa + NaBr$. — Die Säuren werden aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausgeschieden.

Die wichtigste einbasische Säure ist die Benzoesäure

[1]) Die Nitrile entstehen aus den halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung des Cyankaliums nur in besondern Fällen. Für die Darstellung der aromatischen Nitrile kommen verschiedene nicht weiter darzulegende Reaktionen, z. B. die Ersetzung der Diazogruppe (s. Diazoverbindungen) durch Cyan, in Betracht.

$C_6H_5 \cdot COOH$. Sie kommt im freien Zustande namentlich im Benzoeharz vor, aus dem sie durch Sublimation und durch Auskochen mit Kalkmilch in Form ihres Kalksalzes erhalten werden kann. In Verbindung mit Amidoessigsäure (Glykokoll) findet sie sich als Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure[1]) $C_6H_5CONHCH_2 \cdot COOH$ im Harn der Pflanzenfresser (Herbivoren) vor, aus der sie durch Kochen mit Säuren erhalten werden kann. Solche Benzoesäure führt den Namen Harnbenzoesäure zum Unterschied von den auf anderem Wege bereiteten Benzoesäuren, z. B. der sog. Harzbenzoesäure. — Außerdem kann Benzoesäure auch durch Erhitzen des Benzotrichlorids $C_6H_5 \cdot CCl_3$ mit Wasser auf 150°: $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2H_2O = 3HCl + C_6H_5 \cdot COOH$ und durch Oxydation des Benzylalkohols, Benzaldehyds und fast aller Benzolabkömmlinge mit einer Seitenkette erhalten werden; endlich entsteht Benzoesäure durch Einwirkung der Kohlensäure auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Die Benzoesäure kristallisiert in farblosen geruchlosen Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig löslich und schmilzt bei 120—121°. Das Anhydrid der o-Sulfaminbenzoesäure $C_6H_4(SO_2NH_2)COOH$, das o-Sulfaminbenzoesäureanhydrid, Benzoesäuresulfinid $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} \right\rangle NH$ führt den Namen Saccharin und ist ein Versüßungsmittel. An und für sich ist das Saccharin in Wasser unlöslich, die Alkalisalze dagegen (z. B. das Natriumsalz) sind löslich und bilden das lösliche Saccharin des Handels. — Eine andere einbasische Säure ist die Phenylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, eine ungesättigte einbasische Säure die Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ ($\beta$ Phenylacrylsäure), welche sich in mehreren Harzen und Balsamen (z. B. Perubalsam) vorfindet. Die Zimtsäure wird zweckmäßig nach einer für die unge-

[1]) Unter Benzoyl versteht man das einwertige Radikal der Benzoesäure: $C_6H_5 \cdot CO$ — entsprechend Acetyl $CH_3 \cdot CO$ —.

sättigten Säuren allgemein gültigen Methode der Kondensation aromatischer Aldehyde mit den Natriumsalzen von Fettsäuren bei Gegenwart von Säureanhydriden durch Erhitzen eines Gemenges von Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnen. Diese sog. Perkinsche Reaktion verläuft in zwei Phasen:

$$a)\ C_6H_5 \cdot C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}} + CH_3 \cdot COONa = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COONa\,,$$

$$b)\ C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COONa + (CH_3 \cdot CO)_2O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH + CH_3 \cdot COONa + CH_3 \cdot COOH\,.$$

Die Zimtsäure ist in heißem Wasser leicht löslich und kristallisiert aus der wässerigen Lösung in bei 133° schmelzenden Nadeln aus. Durch Oxydation der Zimtsäure entsteht Benzaldehyd. — Eine weitere wasserstoffärmere Säure ist die Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$, welche aus der Bromzimtsäure durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhalten wird. — Zweibasische Säuren sind Phthalsäure (1, 2), Isophthalsäure (1, 3) und Terephthalsäure (1, 4) $C_6H_4(COOH)_2$, von denen die erstere durch Oxydation des Naphthalins erhalten wird. — Ferner gibt es unter den Benzolabkömmlingen drei-, vier-, fünf- und sechsbasische Säuren.

**Phenole.** Die Phenole sind Verbindungen, welche sich vom Benzol durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Hydroxylgruppe ableiten lassen, z. B. $C_6H_5 \cdot OH$, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_3(OH)_3$. Da sie die Gruppe COH enthalten, auch keine Oxydationsprodukte wie die primären und sekundären Alkohole liefern, so sind sie mit den tertiären Alkoholen vergleichbar. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar, z. B. Natrium; die entstehenden Verbindungen heißen Phenolate, z. B. $C_6H_5 \cdot ONa$

Natriumphenolat. Durch Kohlensäure werden diese Phenolate unter Ausscheidung des Phenols zersetzt: $C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + NaHCO_3$. Dadurch unterscheiden sich die Phenolate von den Salzen der Säuren; indes kann durch Eintritt sog. negativer Gruppen (Nitrogruppe $NO_2$ usw.) in den Benzolkern des Phenols die saure Natur des letzteren so erhöht werden, daß ein solches Phenol auch kohlensaure Salze zerlegt, das Phenolat also durch Kohlensäure nicht zerlegt wird, z. B. Pikrinsäure (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3$ OH bzw. deren Salze. — Wie bei den Alkoholen, so kann auch bei den Phenolen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkoholradikale (Methyl, Äthyl usw.) und durch Säureradikale (Acetyl usw.) ersetzt werden (s. u.). — Die Phenole werden wie die Alkohole nach ihrer Wertigkeit als einwertige [z. B. $C_6H_5 \cdot OH$], zweiwertige [z. B. $C_6H_4(OH)_2$], dreiwertige [z. B. $C_6H_3(OH)_3$] usw. Phenole unterschieden. Durch Eintritt des Methyls, Äthyls usw. in den Benzolkern entstehen die homologen Phenole, z. B. $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$.

Für die niedrigsten Glieder bietet folgendes die Übersicht. 1. Einwertige Phenole:

$C_6H_6O$ : $C_6H_5 \cdot OH$ Phenol, Karbolsäure,
$C_7H_8O$ : $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ o, m und p Kresol,
$C_8H_{10}O$ : $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ 6 isomere Xylenole,
$C_6H_4(C_2H_5) \cdot OH$ 3 isomere Äthylphenole.

$C_{10}H_{14}O$ : u. a. $C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ C_3H_7 & (4) \\ OH & (2) \end{cases}$ Carvacrol, $C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ C_3H_7 & (4) \\ OH & (3) \end{cases}$ Thymol.

2. Zweiwertige Phenole:

$C_6H_6O_2$ : $C_6H_4(OH)_2$ und zwar Brenzcatechin (1, 2), Resorcin (1, 3), Hydrochinon (1, 4)
$C_7H_8O_2$ : $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ in 6 isomeren Formen, worunter

erwähnenswert das Orcin (1 mit $CH_3$, 3, 5) und das Homobrenzcatechin (1 mit $CH_3$, 3, 4).

3. Dreiwertige Phenole:

$C_6H_6O_3 : C_6H_3(OH)_3$ und zwar insbesondere Pyrogallol oder Pyrogallussäure (1, 2, 3) und Phloroglucin (1, 3, 5).

Von den Phenolen findet sich ein Teil im Steinkohlenteer vor (Phenol, die Kresole usw.). Künstlich entstehen sie a) durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidokörper in wässeriger Lösung bzw. durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser, b) durch Verschmelzen der Sulfosäuren mit Ätzalkalien $C_6H_5 \cdot SO_3K + KOH = C_6H_5 \cdot OH + K_2SO_3$, c) durch Destillation der Oxysäuren mit Kalk: $C_6H_4(OH) \cdot COOH + CaO = C_6H_5 \cdot OH + CaCO_3$. Außerdem entstehen Phenole in noch einigen andern Fällen.

Die Alkoholäther der Phenole entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf Phenolate: $C_6H_5 \cdot OK + CH_3J = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + KJ$ oder durch Einwirkung der alkylschwefelsauren Salze auf die Phenolate: $C_6H_5 \cdot OK + CH_3 \cdot SO_4K = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + K_2SO_4$ und durch Destillation der alkylierten Oxysäuren mit Kalk: $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot COOH + CaO = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 + CaCO_3$. — Die Säureäther der Phenole entstehen durch Einwirkung der Säurechloride und Säureanhydride auf die Phenole und die Alkalisalze der Phenole: $C_6H_5 \cdot OK + CH_3 \cdot COCl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Acetylphenol) $+ KCl$.

Eine Reaktion auf Phenole ist die Färbung, welche entsteht, wenn man zu der Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure etwas eines Phenols hinzugibt. Auch geben die meisten Phenole auf Zusatz von etwas Eisenchlorid Färbungen. Die Phenole dienen u. a. als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Oxyaldehyde und Oxysäuren.

Speziell ist von den Phenolen folgendes zu erwähnen. Das gewöhnliche Phenol $C_6H_5 \cdot OH$, die Karbolsäure, wird technisch aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Die Gewinnung beruht auf der Eigenschaft des Phenols, mit Alkalilauge ein Phenolat zu bilden. Die verunreinigenden Bestandteile wie die sog. Brandharze, das Naphthalin usw. werden durch eine Art fraktionierte Fällung beseitigt. Schließlich wird die ausgeschiedene Karbolsäure durch Destillation gereinigt. Im Handel befindet sich auch synthetische Karbolsäure, welche durch Zersetzung der Benzolsulfosäure mit Ätznatron (s. ob.) erhalten wird. — Die reine Karbolsäure des Handels bildet entweder eine farblose kristallinische Masse oder lockere Kristalle. Sie besitzt einen eigentümlichen Geruch, ist in 14 T. Wasser von 15° löslich, hat das spez. Gew. 1,066 bei 15°, schmilzt bei 41—44° und siedet bei 182—183°. Die Karbolsäure ist ein starkes Gift. — Der Methyläther des Phenols ist das Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, welches u. a. aus der Anissäure (s. d.) durch Destillation mit Kalk oder Baryt gewonnen werden kann. — Das Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ (mit OH in 1, 2, 4, 6) ist die als Färbemittel und in der Sprengtechnik verwendete Pikrinsäure, welche durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Phenol erhalten wird. — Guajakol ist der Monomethyläther des Brenzcatechins $C_6H_4(OCH_3) \cdot OH$ und Kreosol der Monomethyläther des Homobrenzcatechins $C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3)[3]$, $OH[4]$; beide finden sich im Kreosot, einem Bestandteil des Buchenholzteers. — Die Pyrogallussäure entsteht durch Erhitzen der Gallussäure $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$ (s. d.). Sie ist dadurch charakterisiert, daß ihre alkalische Lösung durch Sauerstoff gebräunt wird und daß sie Quecksilber-, Gold- und Silbersalze reduziert; sie findet aus diesem letztern Grunde auch Anwendung in der Photographie. Die Pyrogallussäure ist in Wasser leicht löslich. —

Hier ist auch zu erwähnen das Eugenol (a) und das Safrol (b), welche beide die ungesättigte Gruppe $C_3H_5$ enthalten:

$$\text{a)}\ C_6H_3\begin{cases} C_3H_5 & (1) \\ O\cdot CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases} \qquad \text{b)}\ C_6H_3\begin{cases} C_3H_5 & (1) \\ O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2\ \begin{matrix}(3)\\(4)\end{matrix}$$

Das Eugenol findet sich im Nelkenöl und in einigen andern ätherischen Ölen vor, das Safrol im Öle von Sassafras officinalis und Illicium religiosum.

**Phenolalkohole.** Die Phenolalkohole enthalten neben Hydroxyl am Benzolkern noch Hydroxyl in der Seitenkette. Allgemeines ist über diese Verbindungen nicht anzuführen. — Das Saligenin $C_6H_4OH \cdot CH_2OH$ (1, 2) entsteht durch Reduktion des Salicylaldehyds (s. d.) und durch Spaltung des Glukosides Salicin: $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2$ (Saligenin) $+ C_6H_{12}O_6$. — Der Anisalkohol $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2OH$ (1, 4) entsteht durch Reduktion des Anisaldehyds (s. d.).

**Phenolaldehyde,** Aldehydphenole. Diese Verbindungen werden auch kurzweg Oxyaldehyde genannt, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß bei den Oxyaldehyden die Hydroxylgruppe auch in einer Seitengruppe stehen kann. — Für die Aldehydphenole gibt es eine allgemeine Bildungsart, Chloroform auf Phenole bei Gegenwart von Alkalilauge einwirken zu lassen: $C_6H_5 \cdot OH + CHCl_3 + 4\,KOH = C_6H_4(OK) \cdot C{\begin{smallmatrix} /\!\!/O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}} + 3\,KCl + 3\,H_2O$. Aus dem Reaktionsprodukt, der Alkaliverbindung des Aldehyds, wird der Aldehyd nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chloroforms mit einer Säure ausgeschieden. Die Aldehydphenole haben die Eigenschaft der Phenole und der Aldehyde. —

Der Salicylaldehyd $C_6H_4(OH) \cdot C{\begin{smallmatrix} /\!\!/O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}}$ (1, 2), die

sog. salicylige Säure, findet sich natürlich vor in dem Öle von Spiraea-Arten; ferner entsteht er durch Oxydation des Saligenins und Salicins und aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge. — Der Anisaldehyd $C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!\diagup O}{\diagdown H}$ (1, 4) wird durch Oxydation des Anisöls (oder Fenchelöls) gewonnen, in welchem die Verbindung Anethol $C_{10}H_{12}O$ enthalten ist, durch deren Oxydation der Anisaldehyd entsteht. — Das Vanillin ist der Methyläther des Protocatechualdehyds

$$C_6H_3\begin{cases} C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!\diagup O}{\diagdown H} & (1) \\ O\cdot CH_3 & (3) \\ OH & (4)\end{cases}$$

es ist der riechende Bestandteil der Vanilleschoten und wird heute im großen künstlich dargestellt. Zu seiner Bereitung geht man zweckmäßig vom Eugenol aus, welches schon bei der direkten Oxydation, leichter aber auf mittelbarem Wege Vanillin liefert. — Das Piperonal, Heliotropin, ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds

$$C_6H_3\begin{cases} C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!\diagup O}{\diagdown H} \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\rangle CH_2 \end{cases}$$

und wird durch Oxydation der Piperinsäure erhalten; es zeichnet sich durch einen sehr angenehmen Geruch aus.

**Oxysäuren.** Die Oxysäuren der aromatischen Reihe haben die Hydroxylgruppe entweder am Kern oder in der Seitenkette. Die ersteren haben demnach gleichzeitig den Charakter von Säuren und Phenolen, die letzteren den von Säuren und Alkoholen. Dem entsprechen auch die künstlichen Bildungsweisen. Außer nach den allgemeinen Methoden der Einführung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe entstehen die Oxysäuren mit der Hydroxylgruppe am Kern auch durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff und

Alkalilauge (a) und durch Einwirkung der Kohlensäure auf Alkaliphenolate (b). Die erstere Reaktion ist der Bildung der Oxyaldehyde nach der Chloroform-Methode ganz entsprechend; die letztere Reaktion verläuft in zwei Phasen, indem zuerst ein sog. phenylkohlensaures Salz entsteht, welches sich umlagert:

a) $C_6H_5 \cdot OH + CCl_4 + 5\,NaOH = C_6H_4(OH) \cdot COONa + 4\,NaCl + 3\,H_2O$,

b) $\alpha$. $C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot COONa$,
$\beta$. $C_6H_5 \cdot O \cdot COONa = C_6H_4(OH) \cdot COONa$.

Zur Übersicht der Oxysäuren diene folgendes:

1. Einbasische Monoxysäuren:

$C_7H_6O_3 = C_6H_4(OH) \cdot COOH$ 3 isomere Oxybenzoesäuren, von denen die o-Säure die Salicylsäure ist;

$C_8H_8O_3$ und zwar die Kresotinsäuren $C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot COOH$, die Oxyphenylessigsäuren $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ und die Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$;

$C_9H_{10}O_3$, unter denen erwähnenswert sind die Melilotsäure (Hydrocumarsäure) $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,

die $\alpha$ Phenylmilchsäure (Atrolaktinsäure) $C_6H_5 \cdot COH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$,

die $\alpha$ Phenylhydracrylsäure (Tropasäure) $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$.

2. Einbasische Dioxysäuren:

$C_7H_6O_4$, unter denen erwähnenswert ist die Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot COOH$ (1 [COOH], 3, 4).

3. Einbasische Trioxysäuren:

$C_7H_6O_5$, unter denen erwähnenswert ist die Gallussäure $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$ (1 [COOH], 3, 4, 5).

4. Einbasische Tetroxysäuren:
$C_7H_6O_6$, unter denen erwähnenswert ist die Chinasäure
$C_6H(OH)_4 \cdot COOH$.

Eine einbasische ungesättigte Säure ist die Cumarinsäure $C_6H_4(OH) \cdot CH:CH \cdot COOH$ (1, 2) und die damit isomere Cumarsäure.

Speziell ist von den Oxysäuren folgendes zu erwähnen:

Die Salicylsäure findet sich im freien Zustande in den Blüten von Spiraea ulmaria und als Methylester im Wintergrünöl (dem Öl von Gaultheria procumbens). Künstlich kann die Säure nach verschiedenen Methoden erhalten werden, z. B. durch Oxydation des Saligenins und Salicylaldehyds, durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidobenzoesäure (Anthranilsäure) usw. Heute wird sie hauptsächlich technisch durch Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatrium unter Druck und unter Innehaltung bestimmter Temperaturverhältnisse gewonnen, wobei sich zuerst phenylkohlensaures Natrium bildet, welches sich in salicylsaures Natrium umlagert (s. S. 154). Aus letzterem wird durch Säuren (z. B. Salzsäure) die Salicylsäure ausgeschieden.

Die Salicylsäure kristallisiert in farblosen Nadeln, ist in 400 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 12 Teilen siedendem Wasser löslich und schmilzt bei 155 bis 156°; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Salicylsaures Natrium wird durch Neutralisieren der Salicylsäure mit kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von Wasser, Eindampfen zur Trockene usw. erhalten; es kristallisiert mit 1 Molekül Wasser und hat die Formel $C_6H_4(OH) \cdot COONa, H_2O$. Das käufliche Präparat bildet entweder kristallinische Schüppchen oder ein weißes Pulver.

Das Salz ist geruchlos und schon in 0,9 Teilen Wasser löslich; aus seiner Lösung wird durch Salzsäure (Schwefelsäure usw.) Salicylsäure gefällt.

Unter Salol versteht man den Salicylsäure-Phenyläther $C_6H_4(OH) \cdot COOC_6H_5$, welcher namentlich durch Einwirkung eines Kondensationsmittels (z. B. Chlorphosphor, Schwefelsäure usw.) auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Natriumsalze erhalten wird. Es ist ein weißes kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver. — Salole im allgemeinen sind die Äther der Salicylsäure mit Phenolen; von den verschiedenen Salolen wird besonders das obige angewendet.

Paraoxybenzoesaures Kalium entsteht eigentümlicherweise bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolkalium, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden. — Methylparoxybenzoesäure $C_6H_4(OCH)_3COOH$ ist die Anissäure, die durch Oxydation des Anisöls mit Chromsäure erhalten wird.

Die Mandelsäure entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure; man stellt sie aber hauptsächlich aus ihrem Nitril $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ dar, welches durch Anlagerung der Blausäure an Benzaldehyd erhalten wird.

Die Tropasäure entsteht bei der Spaltung des Atropins und Hyoscyamins.

Die Protocatechusäure wird u. a. durch Schmelzen verschiedener Harze (Benzoe, Myrrhe) mit Kalihydrat erhalten. — Dimethylprotocatechusäure ist die im Sabadillsamen neben Veratrin vorkommende Veratrumsäure $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot COOH$; eine der beiden Monomethylprotocatechusäuren ist die Vanillinsäure ($OCH_3$ in 3), welche aus Vanillin durch Oxydation entsteht.

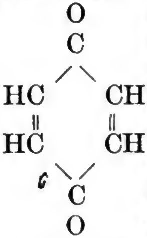
Die Gallussäure findet sich im freien Zustande in

den Galläpfeln und wird aus der Gerbsäure, dem sog. Tannin, durch Kochen mit verdünnten Säuren erhalten. — Das Tannin findet sich u. a. in großen Mengen in den Galläpfeln, den Auswüchsen, welche infolge des Stiches der Gallwespe an den Zweigen von Quercus lusitanica oder der Blutlaus auf den Blattstielen und Zweigen von Rhus semiulata entstehen; es ist ein nicht einmal konstantes Gemisch verschiedener Verbindungen, dem ein hohes Molekulargewicht zukommt. — Das Tannin ist in Wasser leicht löslich; es ist von den eigentlichen Gerbstoffen dadurch unterschieden, daß es nicht die Fähigkeit besitzt, die tierische Haut in diejenige Modifikation überzuführen, welche man Leder nennt. Infolge stetiger Anwesenheit eines noch nicht bekannten Fremdkörpers ist das Handelstannin optisch stark rechtsdrehend.

Die Chinasäure findet sich in der Chinarinde und wird als Nebenprodukt bei der Chininfabrikation erhalten.

Die Cumarinsäure ist nur in ihren Salzen bekannt; ihr inneres Anhydrid, d. i. ihr Lakton, ist das im Waldmeister, in den Tonkabohnen und im Steinklee vorkommende Cumarin $C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\text{———————}\\ \diagdown CH:CH\cdot CO\end{matrix}$, welches beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge das Alkalisalz der Cumarinsäure gibt, während beim Kochen mit konzentrierter Alkalilauge die Salze der Cumarsäure entstehen. Die Cumarinsäure unterscheidet sich dadurch von der Cumarsäure, daß nur aus ersterer unmittelbar (beim Ausscheiden aus ihren Salzen) Cumarin wieder erhalten werden kann. Das Cumarin wird meist synthetisch dargestellt; eine der synthetischen Methoden ist die durch Erhitzen des Salicylaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, eine Reaktion, welche ganz der Bildung der Zimtsäure aus Benzaldehyd entspricht. Das Cumarin kristallisiert in derben Kristallen, besitzt den Geruch des Waldmeisters und dient zu Parfümeriezwecken; es schmilzt bei 67°.

**Chinone.** Die Chinone leiten sich von den Benzolkohlenwasserstoffen durch Vertretung zweier in Parastellung befindlicher Wasserstoffatome durch 2 Atome Sauerstoff ab,



z. B. das gewöhnliche Chinon $C_6H_4O_2$ vom Benzol $C_6H_6$. In der Formel kommt dieses dadurch zum Ausdruck, daß die beiden Sauerstoffatome mit ihren beiden Wertigkeiten an Kohlenstoff gebunden sind, entsprechend der nebenstehenden Schreibweise für das gewöhnliche Chinon. Hierdurch sind die Chinone mit den Ketonen vergleichbar, mit denen sie auch einzelne chemische Eigenschaften, z. B. die Fähigkeit, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden, gemeinsam haben. — Das gewöhnliche Chinon wird durch Oxydation einer Anzahl von Benzolabkömmlingen erhalten; am besten gewinnt man das Chinon durch Oxydation des Anilins.

**Amidoderivate, Azo- und Diazoverbindungen.** Es ist schon gesagt worden, daß die Amidoverbindungen durch Reduktion der Nitroverbindungen entstehen, daß bei der Reduktion aber Zwischenglieder, sog. Azoverbindungen, auftreten können, und daß die Diazoverbindungen als Zwischenglieder bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidoverbindungen gewonnen werden.

Zur Darstellung der Amidoverbindungen aus den Nitroverbindungen können viele reduzierende Agentien (Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure usw.) angewendet werden; bei der Reduktion mehrfach nitrierter Verbindungen gelingt es hierbei, auch nur einen Teil der Nitrogruppen in Amidogruppen überzuführen. — Außer durch Reduktion der Nitroverbindungen können Amidoverbindungen auch auf anderm Wege erhalten werden, z. B. aus den Phenolen durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak: $C_6H_5 \cdot OH + NH_3 = C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O$. — Speziell sei nur von den Amidoverbindungen das Anilin

$C_6H_5 \cdot NH_2$ erwähnt, welches im großen durch Reduktion des Nitrobenzols dargestellt wird. Das Anilin ist eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit von dem spezifischen Gewicht 1,036 bei 0° und dem Siedepunkt 183°. — In den Amidoverbindungen kann der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Alkoholradikale (Methyl, Äthyl), z. B. bei der Einwirkung der Alkyljodide usw., ersetzt werden. Solche Verbindungen heißen Alkoholanilide. — Auch kann ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal ersetzt werden; derartige Verbindungen heißen Säureanilide. Von diesen ist speziell zu erwähnen das **Acetanilid** $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ oder **Antifebrin**, welches beim Erhitzen des Anilins mit Essigsäure entsteht, das **Phenacetin** $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (1,4), Acetphenetidin[1]), welches durch Acetylieren des Äthyl-p-Amidophenols erhalten wird, und das Laktophenin oder Laktylphenetidin (Laktyl = Rest der Milchsäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO$), welches in ähnlicher Weise wie das Phenacetin bereitet wird. Antifebrin, Phenacetin und Laktophenin sind vielgebrauchte Arzneimittel.

Zwischen den Nitroverbindungen und den Amidoverbindungen stehen als Zwischenglieder die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, z. B.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5N\diagdown & C_6H_5N & C_6H_5NH \\ |\quad\; O & \| & | \\ C_6H_5N\diagup & C_6H_5N & C_6H_5NH \end{array}$$

Azoxybenzol — Azobenzol — Hydrazobenzol.

**Die Gruppe N=N heißt hier die Azogruppe.** — Denkt man sich in dem Azobenzol ein Wasserstoffatom einer Phenylgruppe ($C_6H_5$-Gruppe) durch $NH_2$ ersetzt, so erhält man Amidoazobenzol; ist ein Wasserstoffatom durch

---

1) Das Äthyl-p-amidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ heißt Phenetidin.

OH ersetzt, so resultiert Oxyazobenzol. Beide Verbindungen sind die Repräsentanten der Amidoazo- und Oxyazoverbindungen, die im allgemeinen aus den Diazoverbindungen erhalten werden.

Während in den Azoverbindungen die Gruppe $N=N$ mit zwei Benzolresten verbunden ist, ist sie in den Diazoverbindungen nur mit einem Benzolrest verbunden, z. B. im Diazobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot OH$. Dieses freie Diazobenzol ist zwar nicht bekannt, dagegen sind die Salze leicht zu erhalten, z. B. salpetersaures Diazobenzol $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3$, Diazobenzolchlorid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl$ usw. Diese Salze entstehen, wenn salpetrige Säure auf die Salze der Amidoverbindungen einwirkt:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HNO_3 \text{ (salpetersaures Anilin)} + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NO_3 + 2\,H_2O,$$

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl \text{ (Anilinchlorhydrid)} + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + 2\,H_2O.$$

Die Diazoverbindungen sind durch ihre große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, indem sie mit Phenolen unter Bildung von Oxyazoverbindungen (a) und mit primären und sekundären Anilinen (d. i. Amidoverbindungen der Benzolreihe) unter Bildung von Diazoamidoverbindungen (b) reagieren, während bei der Einwirkung tertiärer Amine Amidoazoverbindungen entstehen (c):

a) $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH + HNO_3,$

b) $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NHC_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HNO_3,$

c) $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HNO_3.$

Durch Reduktion der Diazochloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (*a*) und durch Reduktion der Diazoamidokörper

mit Zinkstaub und Essigsäure ($\beta$) entstehen Hydrazine, von denen das Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ vielfache Anwendung (s. Aldehyde, Ketone) gefunden hat:

$$\alpha)\ C_6H_5 \cdot N_2Cl + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl = C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot HCl + 2\,SnCl_4,$$

$$\beta)\ C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2\,H_2 = C_6H_5 \cdot N_2H_3 + C_6H_5 \cdot NH_2\,.$$

Beim Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser wird die Diazogruppe durch OH ersetzt. Bei der Einwirkung von Kupferpulver auf die Diazochloride (z. B. Diazobenzolchlorid, salzsaures Diazobenzol) wird die Diazogruppe durch Chlor ersetzt; bei Anwendung von Kupferpulver und gleichzeitig Bromkalium oder Jodkalium findet Ersatz der Diazogruppe durch Brom oder Jod statt.

Von den Azoverbindungen haben sehr viele als sogen. Azofarbstoffe in der Technik Anwendung gefunden (s. Teerfarbstoffe).

## B. Benzolverbindungen mit mehreren Benzolkernen.

Mehrere Benzolkerne können untereinander einfach verbunden sein (s. S. 139). So entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol oder beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine rotglühende Eisenröhre das Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, von welchem sich zahlreiche Derivate ableiten lassen, unter denen das Benzidin hervorzuheben ist, weil es die Grundlage einer Anzahl industriell wichtiger Azofarbstoffe, der sog. Benzidinfarbstoffe, ist. Das Benzidin ist Diamidodiphenyl (1,4) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4\,NH_2$, welches durch molekulare Umlagerung aus dem Hydrazobenzol bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure entsteht:

$$C_6H_5N \cdot H \cdot NH \cdot C_6H_5 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,.$$

Werden zwei oder mehrere Benzolreste durch ein weiteres Kohlenstoffatom verbunden, so entstehen Diphenylmethan

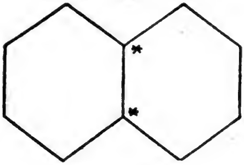
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Triphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5)_2$ bzw. deren Abkömmlinge. In derselben Art kann man vom Äthan usw. phenylhaltige Abkömmlinge ableiten, z. B. Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Triphenyläthan, Tetraphenyläthan. Von solchen Verbindungen sind besonders wichtig die Abkömmlinge des Triphenylmethans, da manche derselben Farbstoffe (z. B. Eosin, d. i. Tetrabromfluorescein), wieder andere Arzneimittel sind (Nosophen, d. i. Tetrajodphenolphthalein, sein Natriumsalz, das Antinosin, und sein Wismutsalz, das Eudoxin).

Denkt man sich endlich in irgend eine Verbindung der aliphatischen Reihe an Stelle von 2 oder mehreren Wasserstoffatomen die entsprechende Anzahl von Benzolresten (z. B. Phenyl $C_6H_5$) eingetreten, so erhält man einen in diesen Abschnitt gehörenden Körper, welcher auch den aliphatischen Körpern entsprechend benannt wird, z. B. Diphenylessigsäure, Diphenylbernsteinsäure usw.

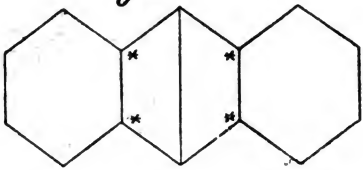
## C. Benzolverbindungen mit kombinierten Benzolkernen.

Verbindungen mit kombinierten Benzolkernen, welche miteinander zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, sind Naphthalin $C_{10}H_8$ (a), Anthracen $C_{14}H_{10}$ (b), Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (c) usw. Es kommt dieses in folgenden Formeln zum Ausdruck, in denen auf die Bindungsart der Kohlenstoffatome zur Ringschließung (ob zentrisch usw.) nicht Rücksicht genommen ist. Nur an den mit einem * nicht versehenen Kohlenstoffatomen sind noch Wasserstoffatome gebunden; in dem Anthracen sind in dem mittelständigen Kern auch noch die zwei gegenüberstehenden Kohlenstoffatome miteinander verbunden. Von dem Naphthalin und dem Anthracen leiten sich die wichtigsten Verbindungen ab. Zur Unterscheidung der Abkömmlinge dieser beiden Kohlenwasserstoffe werden die Kohlenstoffatome entweder mit Zahlen oder mit

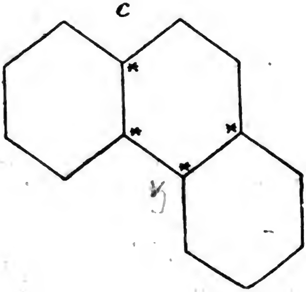
*a*



*b*



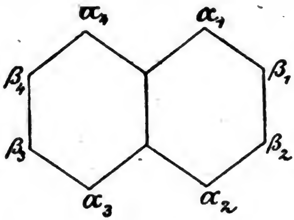
*c*

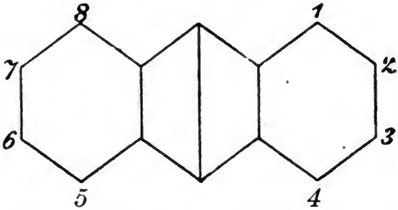


Buchstaben markiert (s. unten), deren nähere Anwendung leicht ersichtlich ist, z. B. betreffs des Unterschiedes zwischen $\alpha$ und $\beta$ Naphthol usw. Auch im Naphthalin werden oft die Kohlenstoffatome bei $\alpha_1$ anfangend mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 bezeichnet; im Anthracen werden die 2 mittelständigen noch mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome besonders gezählt; durch Substitution an diesen entstehen $\gamma$ oder Mesosubstitutionsprodukte.

Naphthalin und Anthracen sind Produkte der Destillation der Steinkohlen; sie können aber auch künstlich nach Methoden erhalten werden, welche nur ein theoretisches Interesse haben.

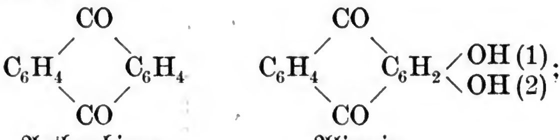
Das Naphthalin kristallisiert in Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind und bei 79° schmelzen; es zeichnet sich durch einen eigentümlichen Geruch aus. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phthalsäure (1, 2). Die hydroxylierten




Naphthaline heißen Naphthole. Die Naphthole, Naphthylamine, Sulfosäuren usw. werden zur Bereitung von Farbstoffen benutzt.

Das *Anthracen* kristallisiert in in Wasser unlöslichen Tafeln, welche bei 213° schmelzen. Der wichtigste Anthracenabkömmling ist das *Alizarin*, welches auch ein Spaltungsprodukt der in der Krappwurzel enthaltenen Ruberythrinsäure, eines Glukosides, ist: $C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4$ (Alizarin) $+ 2\,C_6H_{12}O_6$. Das Alizarin ist ein Dioxyanthrachinon von der Formel:




Anthrachinon Alizarin

es wird im großen durch Verschmelzen von Anthrachinonsulfosäure mit Kali erhalten.

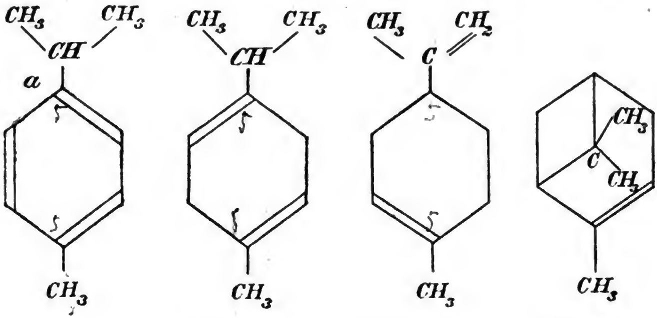
Ein Anthracenabkömmling ist auch das medizinisch angewendete und in der Araroba, einer pulverigen Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume, namentlich Andira araroba und Angelim amargoso, enthaltene Chrysarobin sowie die Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$, welche in den Sennesblättern und der Rhabarberwurzel auftritt.

**Teerfarbstoffe.** Unter Teerfarbstoffen versteht man alle die künstlichen organischen Farbstoffe, welche von Bestandteilen der Produkte der Steinkohlendestillation ihren Ausgang nehmen. Dieselben werden entweder nach dem üblichen chemischen System eingeteilt, und so unterscheidet man z. B. Triphenylmethanfarbstoffe, Anthracenfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, oder man nimmt bei der Einteilung Rücksicht auf die Gemeinschaftlichkeit einer in ihnen auftretenden Gruppe, z. B. Nitrosofarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe. Die Anzahl der künstlichen Farbstoffe ist eine sehr große. Alle Farbstoffe enthalten eine sog. chromophore Gruppe $—N=N—$, $NO_2$ usw., deren Erkennung für die Theorie der Farben von großer Bedeutung gewesen ist.

## D. Terpene.

In einer sehr großen Anzahl sog. ätherischer Öle (d. h. Öle, welche flüchtig sind) finden sich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$, sog. Terpene, oder sauerstoffhaltige Abkömmlinge solcher Kohlenwasserstoffe. Alle diese Verbindungen stehen in genetischer Beziehung zu den aliphatischen und aromatischen. Unter den letztern ist das Cymol $C_{10}H_{14}$ der Körper, in welchen manche Terpene übergeführt werden können. Indes lassen sich die Terpene nicht als Hydrocymole auffassen, welche sich strukturchemisch voneinander nur durch den Ort der bestehenbleibenden doppelten Bindungen im Ringe unterscheiden, wie man es beim Terpinen nachgewiesen hat. Die Isomerie kommt vielmehr meist dadurch zustande, daß wie

im Limonen die $C_3$=Seitenkette doppelte Bindungen hat oder wie im Pinen und Kampfer ein dicyklisches anstatt monocyklisches Kohlenstoffsystem auftritt.




Cymol Terpinen Limonen Pinen

Nähere Ausführung hierzu würde zu weit führen. — Die Unterscheidung der Terpene stützt sich auf folgende Eigenschaften:

1. die Fähigkeit, ein oder zwei Moleküle Halogenwasserstoffsäure (z. B. Salzsäure) zu addieren unter Bildung von z. B. $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$;

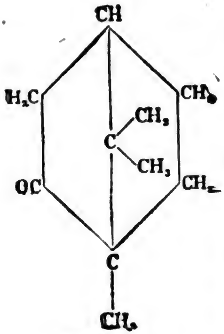
2. die Fähigkeit, ein oder zwei Moleküle Brom zu addieren;

3. die Fähigkeit, salpetrige Säure unter Bildung von Nitrositen $C_{10}H_{15}\begin{matrix}/ONO \\ \backslash NOH\end{matrix}$, Stickstofftetroxyd unter Bildung von Nitrosaten $C_{10}H_{15}\begin{matrix}/ONO_2 \\ \backslash NOH\end{matrix}$ und Nitrosylchlorid unter Bildung von Nitrosochloriden $C_{10}H_{15}\begin{matrix}/Cl \\ \backslash NOH\end{matrix}$ zu addieren. Das optische Verhalten kommt weiter in Betracht.

Die Terpene und deren Abkömmlinge charakterisieren sich durch die zahlreichen Übergänge ineinander, welche teils unter der alleinigen Einwirkung von Schwefelsäure, teils bei der Rückbildung der Terpene aus den Additionsprodukten mit Halogenwasserstoff erfolgen. So wird das Pinen beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in Terpinolen, Dipenten und Terpinen übergeführt; dieselben Terpene entstehen auch aus Terpinhydrat und Terpineol; aus dem Pinenchlorhydrid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ (s. u.) entsteht bei der Abspaltung von Salzsäure Camphen, aus dem Limonendichlorhydrid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$ Dipenten usw.; das Camphen läßt sich in Borneol und dieses in Kampfer überführen, und ebenso läßt sich umgekehrt aus Kampfer Borneol und Camphen erhalten usw.

Als genau charakterisierte Kohlenwasserstoffe gehören zu den Terpenen Pinen (der wesentliche Bestandteil des Terpentinöls), Camphen (ein Umwandlungsprodukt des Pinens), Fenchen (ein Produkt aus Fenchon, einer dem Kampfer isomeren Verbindung), Limonen (ein Bestandteil sehr vieler ätherischer Öle, z. B. des Pomeranzenschalenöls usw.), Dipenten (ein Bestandteil des russischen und schwedischen Terpentinöls usw.), Sylvestren (ein Bestandteil des russischen und schwedischen Terpentinöls), Phellandren (ein Bestandteil des Bitter- und Wasserfenchelöls usw.), Terpinen (ein Umwandlungsprodukt anderer Terpene und ein Bestandteil des Kardamomenöls), Terpinolen (ein Umwandlungsprodukt anderer Terpene). Dipenten ist racemisches Limonen.

Von den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Terpene ist der wichtigste der Kampfer $C_{10}H_{16}O$, welcher sich natürlich in dem Kampferbaum (Cinnamomum Camphora) vorfindet und aus dessen Holz gewonnen wird. Der Kampfer zeichnet sich durch einen eigentümlichen Geruch aus. Durch Reduktion des Kampfers entsteht Borneol $C_{10}H_{18}O$, welches der Alkohol des Kampfers ist.




Kampfer

Als Keton verbindet sich der Kampfer, dessen Formel wie nebenstehend geschrieben wird, auch mit Hydroxylamin zu Kampferoxim.

Der Name Kampfer wird aber außerdem noch für viele sauerstoffhaltige Abkömmlinge der Terpene angewendet; so spricht man von einem Petersilienkampfer, Patchoulikampfer, Menthakampfer usw. Der Menthakampfer oder Pfefferminzkampfer führt auch den Namen Menthol und hat die Formel $C_{10}H_{20}O$ bzw. $C_{10}H_{19} \cdot OH$; er findet sich in dem Pfefferminzöl amerikanischer, japanischer oder chinesischer Herkunft. Die in den ätherischen Ölen enthaltenen Kampfer scheiden sich beim Abkühlen der Öle häufig kristallinisch aus. —

Auch auf künstlichem Wege wird Kampfer technisch dargestellt, z. B. durch Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf wasserfreies Terpentinöl (Pinen) bei erhöhter Temperatur und Spaltung der neben Kampfer entstehenden Borneolester (Formiat u. Oxalat) mit Kalk. Das erhaltene Borneol wird ebenfalls zu Kampfer oxydiert. Ein für die Kampfersynthese wichtiger Fortschritt war die Erkenntnis, daß das Pinenchlorhydrid identisch mit dem Bornylchlorid (aus Borneol + HCl) ist, daß also bei der Anlagerung von Salzsäure an das Pinen das Kohlenstoffskelett des letztern in das Kampferkohlenstoffskelett übergeht.

Verbindungen, welche sich vom Pinen $C_{10}H_{16}$ um den Mehrgehalt der Elemente des Wassers unterscheiden, sind Terpinhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 3\,H_2O$, Terpin $C_{10}H_{16} \cdot 2\,H_2O$ und Terpineol $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$. Diese Verbindungen werden aus dem Terpentinöl erhalten, und zwar das Ter-

pinhydrat beim Stehenlassen des Terpentinöls mit Wasser und Salpetersäure und das Terpin und Terpineol durch Wasserentziehung aus dem Terpinhydrat. Das Terpineol zeichnet sich durch den Geruch nach Hyazinthen aus. —

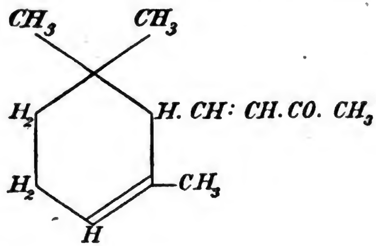
In naher Beziehung zu den genannten Terpenen stehen die zur aliphatischen Reihe gehörenden Pentene $C_5H_8$ (z. B. Isopren, ein Destillationsprodukt des Kautschuks), welche auch Hemiterpene genannt werden, die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ (z. B. Caryophyllen des Nelkenöls) und die Polyterpene $(C_5H_8)_n$ (z. B. Kautschuk und Guttapercha). Zum Unterschied von diesen Verbindungen werden die behandelten Terpene auch „eigentliche Terpene“ genannt.

Außer den Terpenen finden sich in den ätherischen Ölen auch noch andere Stoffe vor, welche denselben teils ihren Riechwert geben: Anisol, Eugenol, Geraniol $C_{10}H_{17}(OH)$ und dessen Aldehyd Citral. Dem Geraniol kommt die Formel zu:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH.$$

Derartige Verbindungen werden Abkömmlinge der olefinischen Terpene genannt; solche gehen unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln in cyklische Verbindungen über. Von den die Terpene begleitenden Stoffen haben einige wieder außer dem Riechwert noch einen fernern technischen Wert. So z. B. bildet das Eugenol das Ausgangsglied für die Darstellung des Vanillins und das Citral das Ausgangsmaterial für die Bereitung des Jonons, des künstlichen Veilchenduftes $C_{13}H_{20}O$.

Dieses wird durch Kondensation von Citral mit Aceton $C_{10}H_{16}O + C_3H_6O = C_{13}H_{20}O + H_2O$ und Umlagerung dieses olefinischen Ketons zu der cyklischen Verbindung




d. i. Jonon bereitet.

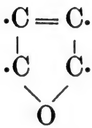
Die ätherischen Öle werden meist durch Destillation mit Wasserdämpfen aus den betreffenden Pflanzenteilen abgeschieden. Da von sehr vielen ätherischen Ölen die Zusammensetzung ermittelt ist, so ist man und zwar mit Erfolg an die Bereitung künstlicher ätherischer Öle herangetreten. Es befinden sich viele von diesen im Handel; sie bestehen häufig aus Gemischen der Ester olefinischer Terpenalkohole mit anderen Verbindungen.

Speziell soll nur des Terpentinöls gedacht werden; dasselbe wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft gewisser Coniferen, durch Destillation mit oder ohne Wasserdampf gewonnen, wobei als Rückstand das sog. Kolophonium erhalten wird. Terpentinöl entsteht auch als Nebenprodukt bei der Destillation der Nadelhölzer (vergl. Essigsäure).

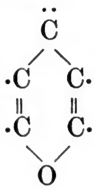
## Heterocyklische Verbindungen.

In den heterocyklischen Verbindungen tritt neben Kohlenstoff noch Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff als Ringbildner auf. Von diesen Verbindungen sind die mit Stickstoff und Schwefel die untersuchtesten. Die bei den Oxysäuren erwähnten inneren Anhydride, die sogenannten Laktone, in denen zwar auch eine ringförmige Anordnung von Atomen vorkommt (z. B.

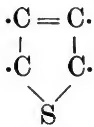
$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:CH\cdot CO\\ O\text{—————}|\end{array}\right.$ (Cumarin), gehören nicht zu den heterocyklischen Verbindungen, da die Ringschließung leicht geöffnet und wieder zurückgebildet werden kann. Von den heterocyklischen Verbindungen sollen hier nur einige Gruppen und deren hervorragendste Vertreter erwähnt werden. Die zu besprechenden Gruppen sind: die Furfurangruppe, Pyrongruppe, Thiophengruppe, Pyrrol-, Pyridin- und Chinolingruppe, Indolgruppe, Pyrazolgruppe und Pyrazingruppe mit der cyklischen Anordnung



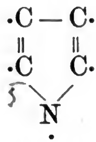
Furfuran-Gruppe.



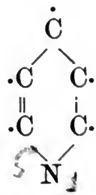
Pyron-Gruppe.



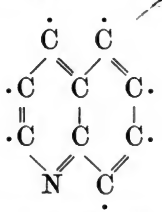
Thiophen-Gruppe.



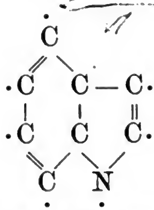
Pyrrol-Gruppe.



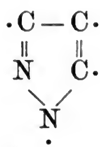
Pyridin-Gruppe.



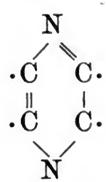
Chinolin-Gruppe.



Indol-Gruppe.



Pyrazol-Gruppe.



Pyrazin-Gruppe.

Zur Furfurangruppe gehört das Furfurol $C_4H_3O\cdot C\left\langle\begin{array}{l}/\!\!/O\\ \backslash H\end{array}\right.$ ($C\left\langle\begin{array}{l}/\!\!/O\\ \backslash H\end{array}\right.$ an dem dem Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatom), der Aldehyd der Brenzschleimsäure; es entsteht

durch Destillation der meisten Kohlenhydrate mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Pyrongruppe gehören die Chelidonsäure

$$CO\begin{matrix}\diagup CH = C - COOH \\ \phantom{CH = C -} > O \\ \diagdown CH = C - COOH\end{matrix}$$

, welche sich im Schöllkraut vorfindet, die Mekonsäure $C_7H_4O_7$, welche im Opium gebunden an Morphin auftritt, und viele gelbe Pflanzenstoffe, die Oxyflavone: Quercetin, Rhamnetin, Chrysin, Luteolin usw.

Das Thiophen $C_4H_4S$ und seine Homologen finden sich neben den Benzolkohlenwasserstoffen im Steinkohlenteeröl. Thiophen läßt sich in nicht genügend gereinigtem Benzol durch die Blaufärbung erkennen, welche eintritt, wenn etwas jenes Benzols mit einer Lösung von wenig Isatin in konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wird.

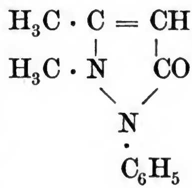
Aus der Pyrrolgruppe ist zu erwähnen das Tetrajodpyrrol, welches unter dem Namen Jodol $C_4J_4NH$ arzneilich angewendet wird.

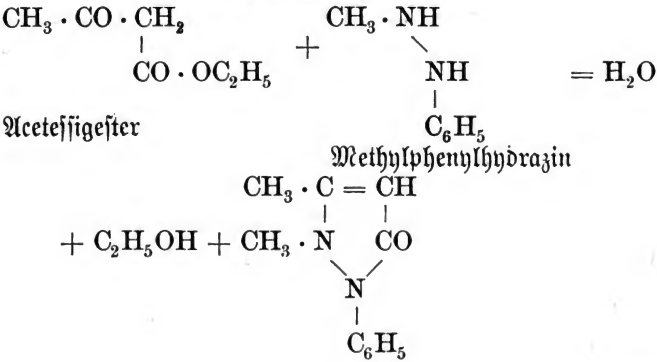
Pyridin $C_5H_5N$ und Chinolin $C_9H_7N$ sowie deren Homologe finden sich im Knochenöl (dem Dippelschen Tieröl); beide Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den sog. Alkaloiden (s. später). Das Hexahydropyridin $C_5H_{11}N$ ist identisch mit Piperidin, welches an Piperinsäure gebunden als Piperin im Pfeffer enthalten ist, und das $\alpha$ Normalpropylpiperidin ist identisch mit dem Coniin, dem Alkaloid aus Schierling. Eine Chinolincarbonsäure $C_9H_6N \cdot COOH$ ist Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins erhalten wird, und Methylparaoxycinchoninsäure $C_9H_5(OCH_3)N \cdot COOH$ ist Chininsäure, welche durch Oxydation des Chinins entsteht.

Ein Methylindol (das $\beta$ Methylindol) $C_8H_5(CH_3) \cdot NH$ findet sich als Skatol in den menschlichen Fäces; es besitzt aber nur im unreinen Zustande einen intensiven fäkalartigen

Geruch. — In die Reihe der heterocyklischen Verbindungen von der Art des Indols $C_8H_7N$ ist auch der **Indigo** $C_{16}H_{10}N_2O_2$ zu stellen, ein technisch wichtiger Farbstoff, welcher nach mehreren Methoden künstlich erhalten werden kann. In den Pflanzen, den Indigoferaarten und dem Waid, findet sich der Indigo in Form seines Glukosids, des Indicans, durch dessen Spaltung der Indigo entsteht, welcher ein Gemenge mehrerer Substanzen: Indigoblau, Indigorot usw. darstellt. Künstlicher und natürlicher Indigo sind Handelsprodukte.

Zur Pyrazolgruppe gehört das als Fiebermittel angewendete **Antipyrin** $C_{11}H_{12}N_2O$; es ist Phenyldimethylpyrazolon von der nebenstehenden Formel, in welcher die Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome untereinander etwas abweichend von der des Pyrazols ist: Von den verschiedenen Bildungsweisen des Antipyrins sei nur die erwähnt, daß Acetessigester und Methylphenylhydrazin sich unter Austritt von Alkohol und Wasser zu Phenyldimethylpyrazolon kondensieren.





Das Antipyrin ist eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigt.

Die einfachste Verbindung aus der Pyrazingruppe ist das medizinisch angewendete Piperacin (Spermin), auch Diäthylendiamin genannt, $C_2H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$; es ist Hexahydropyrazin, welches u. a. durch Einwirkung des Ammoniaks auf Äthylenbromid entsteht: $2\ C_2H_4Br_2 + 6\ NH_3 = C_2H_4 \begin{matrix}\diagdown NH \diagdown\\ \diagup NH \diagup\end{matrix} C_2H_4 + 4\ NH_4Br$.

**Alkaloide.** Unter Alkaloiden (sprich Alkaloïden) hat man früher eine Zeitlang alle diejenigen natürlich vorkommenden Stoffe verstanden, welche die Eigenschaft haben, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Die fortgeschrittenere Chemie bedingte aber, daß manche solcher Verbindungen, z. B. Cholin, besonderen Körperklassen eingereiht wurden, während bei anderen die Frage nach der Konstitution eine offene blieb. Heute kann man unter Alkaloiden solche in den Pflanzen auftretenden organischen Basen verstehen[1]), welche wenigstens ein Stickstoffatom in cyklischer Anordnung besitzen. In diese Definition sind also auch eingeschlossen die Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins, wie z. B. das Coniin, welches auch stets als Alkaloid aufgefaßt worden ist.

Die Alkaloide kommen nicht in allen Pflanzenfamilien vor; dagegen gibt es einige Pflanzenfamilien, welche sich gerade dadurch charakterisieren, daß ihre Spezies Alkaloide führen, z. B. die Familie der Solanaceen. Selten kommt ein und dasselbe Alkaloid in mehreren Pflanzenfamilien vor; mitunter findet sich aber dasselbe Alkaloid bei vielen oder allen Spezies derselben Familie, z. B. das Strychnin bei den

[1]) Unter organischen Basen versteht man stickstoffhaltige organische Verbindungen, welche sich mit Säuren zu den Ammoniumsalzen vergleichbaren Verbindungen vereinigen können.

Strychnaceen, das Hyoscyamin bei den Solanaceen; auch kann dieselbe Pflanze mehrere Alkaloide enthalten (Atropa Belladonna, Papaver somniferum etc.). In den Pflanzen sind die Alkaloide an Säuren gebunden, z. B. das Morphin an Mekonsäure, die Chinaalkaloide an Chinasäure usw.

Die Gewinnung der Alkaloide stützt sich im Prinzip auf folgende Eigenschaften:

1. aus den Salzen werden die Alkaloide durch ätzende und kohlensaure Alkalien und Erdalkalioxydhydrate in Freiheit gesetzt;

2. die freien Alkaloidbasen sind in Wasser meist unlöslich, dagegen in Äther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln löslich;

3. der Lösung der freien Alkaloidbasen in Äther, Benzin und dergleichen kann durch Schütteln mit verdünnten Säuren das Alkaloid entzogen werden;

4. die Trennung mehrerer Alkaloide ein und derselben Pflanze kann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Salze, der freien Basen usw. erfolgen.

Von sehr vielen Alkaloiden ist die chemische Natur festgestellt; manche Alkaloide sind aus ihren Spaltungsprodukten wieder aufgebaut worden, z. B. Atropin, Cocain. Das Coniin ist durch eine vollkommene Synthese bereitet worden.

Die Alkaloide sind dadurch ausgezeichnet, daß sie die Träger der medizinischen Wirkungen der Pflanzen sind; es gehören zu den Alkaloiden darum auch eine Anzahl der größten Gifte, z. B. Strychnin, Atropin usw.

Im folgenden sollen nun die wichtigsten Alkaloide in ihrer Zugehörigkeit zu den Pflanzenfamilien erwähnt werden. Auf die Konstitution der Alkaloide wird nicht näher eingegangen, da zum Verständnisse derselben andere Voraussetzungen notwendig sind, als sie das vorliegende Werkchen darbietet.

1. Umbelliferenalkaloide: Coniin, das Alkaloid des Schierlings $C_8H_{17}N$;

2. Solanaceenalkaloide: Atropin, Hyoscyamin; beide sind isomer und haben die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$. Das Hyoscyamin kann bei der Einwirkung verdünnter Alkalilauge und beim Erhitzen auf 109—110° in Atropin umgewandelt werden. In einzelnen Solaneen findet sich auch Hyoscin $C_{17}H_{21}NO_4$, identisch mit Scopolamin. Das Atropin (ebenso Hyoscyamin) wird durch Alkalien und Barytwasser in Tropin und Tropasäure gespalten $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO$ (Tropin) $+ C_9H_{10}O_3$; umgekehrt entsteht beim Eindampfen des tropasauren Tropins mit Salzsäure Atropin; durch Eindampfen anderer Tropinsalze mit Salzsäure entstehen dem Atropin analoge Verbindungen, sog. Tropeine, von denen das Mandelsäuretropein unter dem Namen Homatropin $C_{16}H_{21}NO_3$ in der Augenheilkunde Anwendung findet. — Zu den Solanaceenalkaloiden gehört auch das Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$, das Alkaloid des Tabaks;

3. Rutaceenalkaloide: Pilocarpin, das Alkaloid der Jaborandiblätter, $C_{11}H_{16}N_2O_2$;

4. Papilionaceenalkaloide: Physostigmin (Eserin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$ und Eseridin $C_{15}H_{23}N_3O_3$, die Alkaloide der Calabarbohnen (Physostigma venenosum);

5. Erythroxyleenalkaloide: Cocaalkaloide, unter denen das wichtigste das Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$ ist. Das Cocain läßt sich im Sinne folgender Gleichung sogar in wässeriger und weingeistiger Lösung zerlegen:

$$\underset{\text{Cocain}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ekgonin}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_4O} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2};$$

umgekehrt läßt sich durch Benzoylieren und Methylieren des Ekgonins Cocain erhalten;

6. Papaveraceenalkaloide: besonders die Alkaloide des Opiums: Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$, Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$, Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$, Codein $C_{18}H_{21}NO_3$, Narcein $C_{23}H_{27}NO_8$ und mehrere weniger untersuchte Alkaloide. Das Morphin läßt sich in Codein überführen, indem z. B. Morphinnatrium mit Chlormethyl behandelt wird; es ist das Codein nämlich der Methyläther des Morphins. Durch Erhitzen des Morphins mit Salzsäure tritt ein Molekül Wasser aus dem Morphin aus und es entsteht Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$;

7. Ranunculaceenalkaloide: Hydrastin, das Alkaloid der Hydrastiswurzel $C_{21}H_{21}NO_6$, und Berberin $C_{20}H_{17}NO_4$, das Alkaloid der Hydrastis- und Berberiswurzel. Das Hydrastin ist metoxyliertes Narkotin;

8. Cinchoneenalkaloide: Chinaalkaloide Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und sein Isomeres Conchinin, Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ und sein Isomeres Cinchonin, außerdem noch mehrere nicht weiter untersuchte Chinaalkaloide;

9. Loganiaceenalkaloide: die Strychnosalkaloide Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ und Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$, welche sich begleiten.

10. Veratreenalkaloide: Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$, das Alkaloid der Nießwurz und des Sabadillsamens.

## Verbindungen von nicht näher bekannter Konstitution.

Verbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist, sind die sog. Gerbstoffe, Bitterstoffe, Eiweißstoffe, viele natürlichen Farbstoffe, die Humussubstanzen und Gallenstoffe.

Unter Gerbstoffen (Gerbsäuren) versteht man eine Reihe aus Pflanzen extrahierbarer Stoffe, welche die Eigenschaft haben, Eiweiß- und Leimlösung zu fällen und die tierische Haut in diejenige Modifikation überzuführen, welche man Leder nennt. Diese letztere Eigenschaft verleiht den Gerbstoffen ihren Wert. Auch werden durch Gerbstoffe Alkaloid-

salzlösungen und die Lösungen vieler Metallsalze gefällt. Namentlich ist beachtenswert das Verhalten gegen Eisenoxydsalzlösungen, welche durch die einen Gerbstoffe blauschwarz (z. B. durch Eichengerbsäure), durch die andern (z. B. Catechugerbsäure) grün gefällt werden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Schmelzen mit Kalihydrat entstehen tief greifende Veränderungen. Bei der erstern Reaktion erfolgt Spaltung in Zucker und eine andere Verbindung. Diese zweite Verbindung heißt bei der Eichengerbsäure Eichenrot und ist ein sog. Phlobaphen. Die verschiedenen Rot, welche bei der Zersetzung der Gerbstoffe entstehen, fallen nämlich unter die Kategorie der sog. Phlobaphene, welche als Anhydride der Gerbstoffe zu betrachten sind. Speziell ist für den vorliegenden Zweck über die Gerbstoffe nichts zu erwähnen.

Unter Bitterstoffen versteht man mehrere meist bitter schmeckende Pflanzenstoffe (wie die des Hopfens, der Aloe, des Wermuts usw.), welche bisher unter andere Körperklassen nicht untergebracht werden konnten. Jedoch werden auch heute noch zu den Bitterstoffen manche Verbindungen gezählt, welche wegen ihrer Zugehörigkeit zu andern Gruppen an anderer Stelle behandelt werden müßten (Santonin, Helenin).

Unter Eiweißkörpern, Albuminstoffen und Proteinen versteht man bestimmte, im Tier- und Pflanzenorganismus auftretende, kompliziert zusammengesetzte, stickstoff- und schwefelhaltige, bisweilen auch phosphorhaltige Verbindungen, welche bei der hydrolytischen Spaltung als letzte Produkte Aminosäuren (Leucin, Tyrosin usw.) und Oxyaminosäuren liefern. Näheres über ihre chemische Konstitution ist nicht bekannt. Die Methoden der Isolierung im reinen Zustande sind sogar so unvollkommen, daß wir über die Molekulargröße der Proteine kein Urteil haben. Zu den allgemeinen Eigenschaften der Proteine gehört, daß sie durch verschiedene Reagentien (Quecksilberchlorid, Tannin) aus

ihren Lösungen gefällt werden und mit andern Reagentien Färbungen geben. So entsteht beim Erwärmen mit Alkalilauge und einem Tropfen Kupfersulfatlösung (Biuretreaktion) eine blauviolette, beim Kochen mit einer Lösung von Quecksilbernitrat in salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (Millons Reagens) eine rote Färbung.

Die geringe Kenntnis von den Proteinen hat bisher eine allgemein angenommene Einteilung verhindert. Man kann die Proteine nach ihrer Löslichkeit in Wasser und Kochsalzlösung und nach ihrem Verhalten bei der nicht zu tief gehenden hydrolytischen Spaltung einteilen. Nach der erstern Art unterscheidet man 1. wasserlösliche Proteine, welche entweder beim Kochen der wässerigen Lösung koagulieren (eigentliche Albumine, Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin) oder nach dem Austritt aus dem lebenden Organismus schon bei der Berührung mit der Luft gerinnen (Fibrine: Blut-, Muskel-, Pflanzenfibrin) oder aus ihren Lösungen durch Säuren gefällt werden (Caseine); 2. in Wasser unlösliche, dagegen in einer 10%igen Kochsalzlösung lösliche Proteine (Globuline); 3. in Wasser und Kochsalzlösung unlösliche Proteine (Proteide). — Nach dem Verhalten bei der nicht zu tief gehenden hydrolytischen Spaltung werden unterschieden: 1. die genuinen (nativen) Proteine, von welchen sich alle andern Proteine ableiten und denen die angeführten gemeinschaftlichen Reaktionen zukommen (Fällungen, Farbenreaktionen); zu ihnen gehören die genannten eigentlichen Albumine und die Globuline; 2. die gepaarten eiweißhaltigen Verbindungen, welche bei der Hydrolyse neben Protein noch eine andere organische Substanz liefern. Diese zweite organische Substanz ist bei den Chromoproteiden en Farbstoff, bei den Phosphoproteiden eine organische Phosphorsäure, deren organischer Komponent eine Nukleinbase ist (Nukleoproteide und Nukleine) oder nicht (Paranukleo-

proteide, zu denen das Casein [Milch- und Pflanzencasein] gehört). Außerdem gibt es noch Glukoproteide, welche bei der Hydrolyse Kohlenhydrate abspalten. — An alle diese Verbindungen schließen sich dann die Albuminoide, Toxalbumine und eiweißartigen Fermente an.

Die Proteine sind in Säuren und Basen mehr oder weniger leicht löslich, indem zunächst salzartige Verbindungen, die sog. Acidalbumine bzw. Albuminate, entstehen, aus welchen durch genaue Neutralisation das ursprüngliche Eiweiß wieder erhalten werden kann. Durch energische Einwirkung der Säuren und Basen entstehen Umwandlungsprodukte, aus welchen Eiweiß sich nicht wieder regenerieren läßt, und zwar in dem erstern Falle zunächst ein Syntonin, in dem andern Falle ein Salz der Albuminsäuren. Die Syntonine bilden sich auch als erste Produkte u. a. bei der Eiweißverdauung; ihre nächsten Umwandlungsprodukte sind die Albumosen (Proteosen, Propeptone), z. B. die Albumose des Eieralbumins, die Fibrinose des Fibrins, die Globulose des Globulins, aus denen wieder die Peptone und schließlich die letzten Spaltungsprodukte, die Amidosäuren Leucin, Tyrosin usw. hervorgehen. Einzelnen der angeführten Verbindungen kommt eine Bedeutung für die Ernährung zu. — Das Blutfibrin ist als solches in dem Blute nicht vorhanden; es bildet sich erst beim Austritt des Blutes aus dem Organismus durch Wechselwirkung anderer Eiweißstoffe, indem nach der Erklärung Schmiedebergs das Fibrinogen sich in Plasmafibrin (genuines Fibrin) und Fibrinoglobulin (fibrinoplastische Substanz) spaltet, und das Plasmafibrin sich mit dem Paraglobulin des Blutes zu dem Blutfibrin vereinigt. — Das Extrakt der getrockneten Blutegelköpfe verhindert die Gerinnung des Bluts. — Globuline finden sich in der Milch, dem Blute, der Lymphe usw. — Die Nukleine finden sich neben Nukleinsäuren als Bestandteile

junger entwicklungsfähiger Zellen durch das Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet vor.

Das zu den Proteiden (Chromoproteiden) gehörende Oxyhämoglobin ist der rote Farbstoff des Blutes. Es findet sich vorwiegend im arteriellen Blute; im venösen Blute dagegen ist überwiegend das Hämoglobin, ein Reduktionsprodukt des Oxyhämoglobins. Ersteres bildet rote Kristalle, letzteres eine braune, unter Umständen kristallisierende Masse. Eine Anzahl Gase (Kohlenoxyd, Blausäure usw.) wirken auf Oxyhämoglobin unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Verbindungen des Hämoglobins mit jenen Gasen ein; in diesem Umstande liegt die giftige Wirkung jener Gase. — Das Casein hat den Charakter einer mehrbasischen Säure; es ist in der Milch in Form seines Kalksalzes vorhanden. Durch Zusatz einer Säure oder des Labfermentes scheidet sich das freie Casein aus.

Unter Albuminoiden versteht man mehrere in naher Beziehung zu den Eiweißstoffen stehende, in dem Organismus aber nicht in Lösung befindliche Stoffe. Dieselben finden sich organisiert vor, indem sie Bestandteile bestimmter Gewebe sind. Zu diesen Verbindungen gehören u. a. der Hornstoff (Keratin) und der Leim (Glutin). Ersterer ist der Hauptbestandteil der Haare, Nägel, Klauen, Hörner, Federn usw., letzterer entsteht beim Kochen der leimgebenden Gewebe (der Haut, der Knochen usw.) mit Wasser. — Toxalbumine sind physiologisch stark wirksame Eiweißkörper, welche teils normale Bestandteile des Organismus (Schlangengift, Thyrojodin usw.; das Thyrojodin ist der wirksame Bestandteil der Schilddrüse des Schafes), teils Stoffwechselprodukte pathogener Mikroorganismen sind (Tuberkulin). Zu den Toxalbuminen gehört auch das wirksame Prinzip des Diphtherieheilserums. — Die eiweißartigen Fermente sind Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, andere mitunter

kompliziert zusammengesetzte organische Verbindungen durch ihre Gegenwart in andere Körper umzuwandeln. Sie sind Bestandteile des lebenden Protoplasmas oder Drüsensekrete. Ihre Wirkung äußern sie z. B. den Eiweißstoffen, Kohlenhydraten, Glukosiden und Fetten gegenüber, indem sie dieselben hydrolytisch spalten (Pepsin, Papain bei den Eiweißstoffen; Diastase, Invertase [=Invertin], Maltase bei den Kohlenhydraten; Myrosin, Emulsin bei den Glukosiden; die steatolytischen Enzyme des Pflanzenreichs, z. B. der Rizinussamen, welche bei der fermentativen Fettspaltung technisch in Betracht kommen); andere bewirken Oxydationsprozesse (die Oxydasen, z. B. Essigsäurebakterienoxydase) und wieder andere Gärungserscheinungen (die Zymasen, z. B. Hefezymase, Milchsäurebakterienzymase). Diese Enzyme können ganz den Kontaktsubstanzen, Katalysatoren (s. Anorg. Chemie Sammlung Göschen Bd. 38) an die Seite gestellt werden, so daß, wenn auch nur Organismen befähigt sind, Enzyme zu bilden, die durch die letztern hervorgerufenen Vorgänge doch als rein chemische aufgefaßt werden müssen. — Durch eine Reihe von Tatsachen wird man zu der Annahme geführt, daß die löslichen Enzyme und die ihrer Wirkung unterliegenden Verbindungen (Zucker usw.) stereochemisch verwandt sein müssen.

Mehrere Eiweißstoffe liefern medizinisch oder als Nahrungsmittel angewendete Präparate, über welche folgendes zu erwähnen ist.

Die Eiseneiweißverbindungen des Handels gehören mit Ausnahme des Ferratins zur Kategorie der sog. Eisenalbuminate oder der Ferrialbumine, welche in reinem Wasser unlöslich, in alkalischem Wasser löslich sind. Sie werden durch Fällung von Eiweißlösung mit Eisenchlorid dargestellt. Das Ferratin dagegen, welches in ähnlicher Weise, aber unter Erhitzung dargestellt wird, ist das Natriumsalz der

sog. Eisenalbuminsäure, welche identisch mit der Eisenverbindung ist, die wir unter gewöhnlichen Verhältnissen mit unsern Nahrungsmitteln aufnehmen, sich als Reserveeisen für die Blutbildung in der Leber ablagert und allein als resorbierbar erkannt worden ist. — Das *Eucasin* ist das Ammoniumsalz, die *Nutrose* das Natriumsalz, das *Argonin* das Silbersalz des Caseins. — *Somatose* und Riethsche Albumosenmilch sind albumosehaltige Präparate aus Fleisch bzw. Milch. — *Aleuronatmehl* ist ein aus Kleber (Pflanzenfibrin, s. auch S. 120) hergestelltes Präparat — *Hämalbumin*, *Hämatogen* (Hommels), *Hämol* und Hämogallol sind Blutpräparate; die beiden letztern werden aus defibriniertem Blut durch Einwirkung von Zinkstaub bzw. Pyrogallol erhalten; an sie schließen sich an Kupferhämol, Eisenhämol, Jodhämol usw. — Das *Carniferrin* ist das Eisensalz der Phosphorfleischsäure, des Nukleons, einer mit den Nukleinen verwandten Verbindung, welche sich in den Extraktivstoffen der Muskeln, also auch in den Fleischextrakten und in der Milch vorfindet. Die Phosphorfleischsäure liefert als Spaltungsprodukte u. a. Fleischsäure, eine peptonartige Verbindung, sog. Antipepton. — Das *Glutol* ist eine durch Einwirkung von Formaldehyd in ihren Lösungsverhältnissen veränderte Gelatine (Glutin), welche wechselnde Mengen Trioxymethylen beigemengt enthält. — *Peptone* sind die Produkte einer künstlichen (gewöhnlich Pepsin- oder Papain-) Verdauung der Eiweißkörper; sie werden je nach den Ausgangsmaterialien als Fleischpepton, Caseinpepton usw. unterschieden; die käuflichen Peptone sind sämtlich albumosehaltig. — Käse ist der Name für das Milchcasein in dem Zustande, in welchem es als konsumfähige Ware in den Verkehr kommt. Die meisten Käsesorten werden aus süßer Milch dargestellt, indem abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch durch Labflüssigkeit, d. i. einen Auszug des

Labmagens des Kalbes zum Gerinnen gebracht[1]) und das ausgeschiedene Casein, welches Fett und Milchzucker mit niedergerissen hat, nach dem Auswaschen, Salzen, Würzen und Formen einem Reifungsprozeß unterworfen wird. Dieser gleicht teils einem Fäulnis-, teils einem Gärungsprozeß; durch ihn wird das Speckigwerden des Käses bedingt. —

Die Bestandteile der Hefe. Als Bestandteile der Hefe sind außer den a. a. O. genannten Enzymen Albumine, Globuline, Zersetzungsprodukte der Proteine (Peptone), Lecithin, Fette der Fett- und Ölsäurereihe, Cholesterin, Xanthinkörper und verschiedene andere Stoffe aufgefunden worden. Von diesen haben die Säuren der Fett- und Ölsäurereihe sowie die Extraktivstoffe ein weiteres Interesse erregt. Die erstern bilden in ihrer Gesamtheit das arzneilich angewendete Präparat Cerolin. Die Extraktivstoffe dagegen haben zur Bereitung von Konkurrenzprodukten für die Fleischextrakte Veranlassung gegeben. Derartige Hefeextrakte sind Siris, Pana, Ovos, Sitogen, welche in ihrer Zusammensetzung den Fleischextrakten etwas nahe stehen.

Über sehr viele der natürlich vorkommenden Farbstoffe: Chlorophyll usw. ist chemisch nichts Besonderes bekannt. Dasselbe gilt von den Humussubstanzen, welche bei der Verwesung vieler organischer Substanzen entstehen.

Zu den sog. Gallenstoffen gehört das Cholesterin $C_{26}H_{44}O$; mit diesem ist isomer das Phytosterin, welches sich in den vegetabilischen Fetten nachweisen läßt. Fettsäureäther des Cholesterins und Isocholesterins sind in dem Wollfett enthalten, einem Erzeugnis der Wollwäschereien. Lanolin ist ein durch Einkneten des Wollfetts mit 25% Wasser erhaltenes Präparat. Alapurin ist der Name für das Wollfett einer besonderen Marke.

---

[1]) Der Caseinkalk befindet sich in der Milch in einem Quellungszustande, welcher durch bisher noch nicht klargelegte Ursachen hervorgerufen wird.

# Anhang.

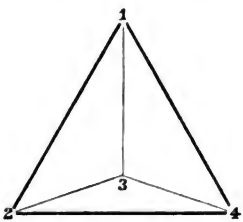
**Organische Elementaranalyse.** Die quantitative Bestimmung der eine organische Verbindung zusammensetzenden Elemente geschieht, wenn nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden ist, in einer einzigen Operation, indem die betreffende Substanz in einer mit einem Oxydationsmittel (Kupferoxyd, chromsaures Blei) beschickten Röhre verbrannt und die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff auftretende Kohlensäure und das aus dem Wasserstoff auftretende Wasser je für sich aufgefangen wird; der Stickstoff wird besonders, und zwar meist nach der Ausscheidung im gasförmigen Zustande bestimmt; zur Bestimmung der Halogene, des Schwefels und anderer anorganischer Elemente wird die Substanz zuerst einer tiefgehenden Oxydation unterworfen, so daß keine Substanzen mehr zugegen sind, welche die Bestimmung der anorganischen Elemente erschweren oder unmöglich machen. Der Gehalt an Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz der auf 100 Teile Substanz berechneten Werte. Durch Division des Prozentgehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch die Atomgewichte der drei Elemente ergibt sich das Verhältnis, in welchem die drei Elemente zueinander stehen.

Beispiel. Die prozentige Zusammensetzung der Essigsäure ist 39,9% C, 6, 7% H, 53, 3% O; hieraus folgt $\frac{39,9}{11,91} = 3,35$, $\frac{6,7}{1} = 6,7$, $\frac{53,3}{15,88} = 3,35$, d. h. $C_1H_2O_1$ und es bleibt die Frage offen, ob gerade diese Formel oder ein Mehrfaches derselben die wahre Molekulargröße der Essigsäure ausdrückt.

**Ermittlung der Molekulargröße.** Aus der Elementaranalyse ergibt sich unmittelbar nicht immer die Molekulargröße. Dieselbe kann aber aus der Zusammensetzung von Abkömmlingen einer Verbindung, z. B. aus Salzen usw. abgeleitet

werden, sowie aus der Dampfdichte, aus der Gefrierpunkts-erniedrigung und anderen physikalisch-chemischen Regeln, deren nähere Erörterung hier übergangen werden kann. (Näheres hierüber Klein, Anorg. Chemie, Samml. Göschen Nr. 38).

**Stereochemie.** Eine Anzahl organischer Verbindungen tritt bei gleichbleibender Molekularkonstitution und gleich-bleibendem chemischen Verhalten in isomeren Formen auf, welche sich namentlich durch ihre verschiedene Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl unterscheiden: die verschiedenen Weinsäuren usw. Alle diese Verbindungen haben wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, d. h. ein Kohlenstoffatom, welches mit seinen vier Wertigkeiten an vier verschiedene Elemente oder Radikale gebunden ist. Denkt man sich die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffs in die vier Ecken eines




Tetraeders verteilt, so ist (namentlich unter Zuhilfenahme eines Modells) ersichtlich, daß eine Verbindung von der Anordnung der Substituenten an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4 nicht identisch sein kann mit einer Verbindung mit der Reihenfolge der Substitution 1, 3, 2, 4; letztere Verbindung ist stets das Spiegelbild der erstern. Die $\alpha$-Milchsäure hat nun ein, die Weinsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome entsprechend den Formeln:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Milchsäure. Weinsäure.

Sind nun etwa in der Rechtsmilchsäure (Fleischmilchsäure) die vier Wertigkeiten an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4 mit $CH_3$, OH, H, COOH gesättigt, so müssen sie in der ihr entsprechenden Linksweinsäure in der Reihenfolge 1, 3, 2, 4 gesättigt sein. Durch Vereinigung gleicher Molekularmengen Rechts- und Linksmilchsäure entsteht dann eine inaktive, sog. racemische Modifikation, die gewöhnliche $\alpha$-Milchsäure, Gärungsmilchsäure, welche in zwei aktive entgegengesetzt drehende Modifikationen gespalten werden kann. Ähnliches läßt sich auch für die beiden aktiven Weinsäuren und die Traubensäure ableiten, während die optische Inaktivität der Mesoweinsäure dadurch zustande kommt, daß von den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Wirkung des einen die Wirkung des andern intramolekular aufhebt.

Die Verschiedenheit der Weinsäuren usw. beruht also auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome. Darum nennt man diese Art von Isomerie auch eine räumliche oder geometrische oder wegen der optischen Unterschiede eine optische oder (seltener) physikalische, oder man spricht von einer Stereoisomerie der Verbindungen.

Als geometrisch isomer sind Seite 99 aber auch Fumarsäure und Maleinsäure bezeichnet worden, welche beide kein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben und optisch inaktiv sind. Hier tritt eine räumliche Isomerie als Folge des Vorhandenseins zweier miteinander doppelt gebundener Kohlenstoffatome ein, demzufolge der Fumarsäure und Maleinsäure die Formeln gegeben werden:

```
        C — COOH          H — C — COOH
        ||                    ||
HOOC — C — H              H — C — COOH
  Fumarsäure               Maleinsäure,
```

in denen u. a. zum Ausdruck kommt, daß die Maleinsäure (nicht aber die Fumarsäure) zur Bildung des Anhydrids

$$\begin{array}{l} H - C - CO \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\; O \\ H - C - CO \diagup \end{array}$$

befähigt ist, da nur in ihr die beiden COOH-Gruppen sich räumlich nahe stehen.

Stereoisomere, in denen nach Art der Fumarsäure die gleichartigen Gruppen sich gegenüberstehen, haben, wie man sich zur Unterscheidung allgemein ausdrückt, die fumaroide oder trans- oder axialsymmetrische Form, die Isomeren, in denen nach Art der Maleinsäure die gleichartigen Gruppen benachbart sind, die malenoide oder cis- oder plansymmetrische Form. — Heute spricht man auch von einer Stereochemie des Stickstoffs, d. h. es können gewisse stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. Oxime in isomeren Formen auftreten, deren Ursache sich nur auf eine dem Stickstoff innewohnende physikalisch-chemische Eigenschaft zurückführen läßt.

In den letzten Jahren hat man gefunden, daß die optische Aktivität einer Substanz nicht unbedingt an die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden ist. Vielmehr sind jetzt auch optisch aktive Abkömmlinge des fünfwertigen Stickstoffs vom Typus

$$BrN \begin{array}{l} \diagup R_1 \\ \diagup R_2 \\ \diagdown R_3 \\ \diagdown R_4 \end{array}$$

und des vierwertigen Schwefels, Selens und Zinns bekannt, z. B.

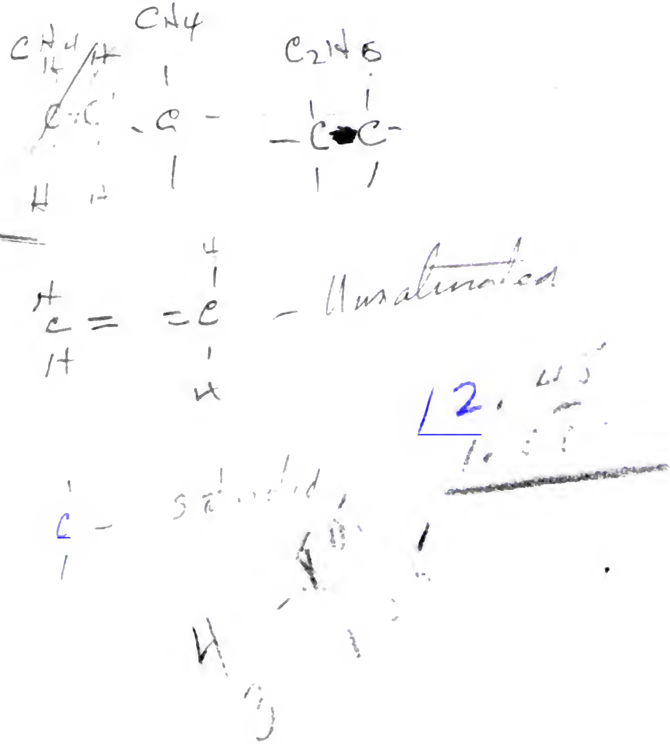
$$\begin{array}{r} C_2H_5 \diagdown \\ Cl \diagup \end{array} S \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot COOH \\ \diagdown CH_3 \end{array}$$

Nähere Ausführung über Stereochemie findet man bei Wedekind, Stereochemie, Samml. Göschen Nr. 201.

**Chemische Nomenklatur.** In dem vorliegenden Werkchen ist die Nomenklatur beibehalten worden, welche vor den Beschlüssen der Genfer internationalen Konferenz allgemein angewendet wurde, heute sich auch noch in den meisten Werken findet und auch in der neuesten Literatur sehr häufig benutzt wird. — Das Prinzip der zu Genf beschlossenen Nomenklatur, welche sich auch nur auf einen Teil der organischen Verbindungen bezieht, bezeichnet die gesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wenn sie normaler Struktur sind, wie früher; nur bei den Seitenketten ist es etwas abweichend geworden. — Die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung enden mit der Silbe „en", z. B. Äthen statt Äthylen, diejenigen mit dreifacher Bindung mit der Silbe „in", z. B. Äthin statt Acetylen. Auch werden bei den Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten die einzelnen Kohlenstoffatome in bestimmter Reihenfolge mit Zahlen versehen und z. B. Isopropyläthylmethan $\overset{1}{CH_3} \rangle \overset{2}{CH} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{4}{CH_2} \cdot \overset{5}{CH_3}$ (mit $CH_3$ darunter) als Methylpentan 2 bezeichnet usw. — Für die Bezeichnung der Radikale, der Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Säuren usw. sind ebenfalls Regeln vorgeschrieben. Die Durchführung der neuern Nomenklatur mußte im vorliegenden Werkchen unterlassen werden, da diese nur zu Verwirrungen geführt hätte. Im folgenden seien einige Beispiele zusammengestellt:

Äthylalkohol = Äthanol, Äthyläther = Äthanoxyäthan, Acetaldehyd = Äthanal, Aceton = Propanon, Essigsäure = Äthansäure, Oxalsäure = Äthandisäure, Bernsteinsäure = Butandisäure, Brenztraubensäure = Propanonsäure, Glyzerin = Propantriol.

# Alphabetisches Register.


CH4
C2H6
Unsaturated

**Literaturgeschichte, Portugiesische,** von Dr. Karl v. Reinhardstoettner, Professor an der Kgl. Technischen Hochschule in München. Nr. 213.

— **Römische,** von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.

— **Russische,** von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.

— **Spanische,** von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.

**Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Professor an der Gelehrtenschule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 81.

**Logik.** Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Figuren. Nr. 14.

**Luther, Martin, Thom. Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

**Magnetismus.** Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

**Malerei, Geschichte der,** I. II. III. IV. V. von Dr. Rich. Muther, Professor an der Universität Breslau. Nr. 107–111.

**Maschinenelemente, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Fr. Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.

**Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.

**Mathematik, Geschichte der,** von Dr. A. Sturm, Professor am Obergymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.

**Mechanik.** Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

**Meereskunde, Physische,** von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Tafeln. Nr. 112.

**Metalle,** (Anorganische Chemie 2. Teil) v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.

**Metalloide** (Anorganische Chemie, 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.

**Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Professor an der Universität Innsbruck. Mit 49 Abbildungen und 7 Tafeln. Nr. 54.

**Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Professor an der Universität Gießen. Mit 130 Abbildungen. Nr. 29.

**Minnesang und Spruchdichtung.** Walther v. d. Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Professor an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.

**Morphologie, Anatomie u. Physiologie der Pflanzen.** Von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 141.

**Murner, Thomas.** Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaigymn zu Leipzig. Nr. 7.

**Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen,** von Dr. A. Möhler. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121.

**Musikalische Formenlehre (Kompositionslehre)** v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.

**Musikgeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. Nr. 239.

— **des 19. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164. 165.

**Musiklehre, Allgemeine,** v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.

**Mythologie, Deutsche,** von Dr. Friedrich Kauffmann, Professor an der Universität Kiel. Nr. 15.

— siehe auch: Götter- u. Heldensage. — Heldensage.

**Nautik.** Kurzer Abriß des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Teils der Schiffahrtskunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbildungen. Nr. 84.

**Nibelunge, Der, Nôt** in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.

— — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

**Nutzpflanzen** von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg. Mit 53 Figuren. Nr. 123.

**Pädagogik** im Grundriß von Professor Dr. W. Rein, Direktor des Pädagogischen Seminars an der Universität Jena. Nr. 12.

— **Geschichte der,** von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.

**Paläontologie** v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Nr. 95.

**Perspektive** nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Freyberger, Fachlehrer an der Kunstgewerbeschule in Magdeburg. Mit 88 Abbildungen. Nr. 57.

**Petrographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Universität Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.

**Pflanze, Die,** ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.

**Pflanzenbiologie** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

**Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie** von Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 141.

**Pflanzenreich, Das.** Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Figuren. Nr. 122.

**Pflanzenwelt, Die, der Gewässer** von Dr. W. Migula, Prof. an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 158.

**Pharmakognosie.** Von Apotheker F. Schnitthenner, Assistent am Botan. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nr. 251.

**Philosophie, Einführung in die.** Psychologie und Logik zur Einführ. in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Photographie.** Von Prof. H. Keßler, Fachlehrer an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Tafeln und 52 Abbild. Nr. 94.

**Physik, Theoretische**, I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

— — II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Univ. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

— — III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

**Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Tafeln. Nr. 116.

**Poetik, Deutsche**, von Dr. K. Borinski, Dozent a. d. Univ. München. Nr. 40.

**Posamentiererei.** Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

**Psychologie und Logik** zur Einführ. in die Philosophie, von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Psychophysik, Grundriß der**, von Dr. G. F. Lipps in Leipzig. Mit 3 Figuren. Nr. 98.

**Rechnen, Kaufmännisches**, von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.

**Rechtslehre, Allgemeine**, von Dr. Th. Sternberg in Charlottenburg. I: Die Methode. Nr. 169.

— II: Das System. Nr. 170.

**Redelehre, Deutsche**, v. Hans Probst, Gymnasiallehrer in München. Mit einer Tafel. Nr. 61.

**Religionsgeschichte, Indische**, von Professor Dr. Edmund Hardy in Bonn. Nr. 83.

— — siehe auch Buddha.

**Religionswissenschaft, Abriß der vergleichenden**, von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.

**Roman.** Geschichte d. deutschen Romans von Dr. Hellmuth Mielke. Nr. 229.

**Russisch-Deutsches Gesprächsbuch** von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 68.

**Russisches Lesebuch** mit Glossar von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 67.

— — siehe auch: Grammatik.

**Sachs, Hans, u. Johann Fischart**, nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.

**Schattenkonstruktionen** v. Prof. J. Vonderlinn in Breslau. Mit 114 Fig. Nr. 236.

**Schmarotzer u. Schmarotzertum in der Tierwelt.** Erste Einführung in die tierische Schmarotzerkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof a. d. Univers. Gießen. Mit 67 Abbildungen. Nr. 151.

**Schulpraxis.** Methodik der Volksschule von Dr. R. Seyfert, Schuldir in Ölsnitz i. V. Nr. 50.

**Simplicius Simplicissimus** vo[n] Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegek von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozen an der Universität Breslau. Nr. 13[8]

**Sociologie** von Prof. Dr. Thoma[s] Achelis in Bremen. Nr. 101.

**Spitzenfabrikation.** Textil-Industri[e] II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation vo[n] Professor Max Gürtler, Direktor de[r] Königl. Technischen Zentralstelle fü[r] Textil-Industrie zu Berlin. Mit 2[7] Figuren. Nr. 185.

**Sprachdenkmäler, Gotische**, m[it] Grammatik, Übersetzung und E[r]läuterungen v. Dr. Herm. Jantze[n] in Breslau. Nr. 79.

**Sprachwissenschaft, Germanische,** von Dr Rich. Loewe, Dozent a. d. Humboldtakademie in Berlin. Nr. 238.

— **Indogermanische,** v. Dr. R. Meringer, Prof. a d. Univ. Graz. Mit einer Tafel. Nr. 59.

— **Romanische,** von Dr. Adolf Zauner, k. k. Realschulprof. in Wien. Nr. 128.

**Stammeskunde, Deutsche,** von Dr. Rudolf Much, Privatdozent an d. Universität Wien. Mit 2 Karten und 2 Tafeln. Nr. 126.

**Statik,** I. Teil: Die Grundlehren der Statik starrer Körper v. W. Hauber, diplom. Jng. Mit 82 Fig. Nr. 178.

— — II. Teil: Angewandte Statik. Mit 61 Figuren. Nr. 179.

**Stenographie** nach dem System von F. X. Gabelsberger von Dr. Albert Schram, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden. Nr. 246.

— Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig-System Stolze-Schrey) nebst Schlüssel, Lesestücken u. einem Anhang v. Dr. Amsel, Oberleh. d. Kad.-Hauses, Oranienstein. Nr. 86.

**Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Privatdozent an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.

**Stereometrie** von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Figuren. Nr. 97.

**Stilkunde** von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lahr. Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.

**Technologie, Allgemeine chemische,** von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

**Teerfarbstoffe, Die,** mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Privatdozent an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.

**Telegraphie, Die elektrische,** von Dr. Lud. Rellstab. M. 19 Fig. Nr. 172.

**Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Dir. der Königlichen Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

— **III:** Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Thermodynamik** (Technische Wärmelehre) von Dr. K. Walther und M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. Mit 54 Fig. Nr. 242.

**Tierbiologie I:** Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Professor an der Universität Leipzig. Mit 33 Abbildungen. Nr. 131.

— **II:** Beziehungen der Tiere zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.

**Tiergeographie,** von Dr. Arnold Jacobi, Professor der Zoologie an der Kgl Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.

**Tierkunde** v. Dr. Franz v. Wagner, Professor an der Universität Gießen. Mit 78 Abbildungen. Nr. 60.

**Tierzuchtlehre,** Allgemeine und spezielle, von Dr. Paul Rippert in Berlin. Nr. 228.

**Trigonometrie, Ebene und sphärische,** von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Figuren. Nr. 99.

**Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart** von Dr. Paul Stötzner, Gymnasialoberlehrer in Zwickau. Nr. 130.

**Urgeschichte der Menschheit** v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 48 Abbild. Nr. 42.

**Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Loewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.

**Völkerkunde** von Dr. Michael Haberlandt, Privatdozent an der Univers. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.

**Volkslied, Das deutsche,** ausgewählt und erläutert von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.

**Volkswirtschaftslehre** v. Dr. Carl Johs. Fuchs, Professor an der Universität Freiburg i. B. Nr. 133.

**Volkswirtschaftspolitik** von Geh. Regierungsrat Dr. R. van der Borght, vortr. Rat im Reichsamt des Innern in Berlin. Nr. 177.

**Waltharilied, Das,** im Versmaße der Urschrift übersetzt und erläutert von Prof. Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.

**Walther von der Vogelweide** mit Auswahl aus Minnesang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.

**Warenkunde,** von Dr. Karl Hassack, Professor an der Wiener Handelsakademie I. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbildungen Nr. 222.
— II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbildungen. Nr. 223.

**Wärme.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

**Wärmelehre, Technische, (Thermodynamik)** von K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. Mit 54 Figuren. Nr. 242.

**Wäscherei.** Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Weberei.** Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.

**Wechselkunde** von Dr. Georg Funk in Mannheim. Mit vielen Formularen. Nr. 103.

**Wirkerei.** Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

**Wolfram von Eschenbach.** Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen u. Wörterbuch v. Dr. K. Marold, Prof. a. Kgl. Friedrichskolleg. z. Königsberg i. Pr. Nr. 22

**Wörterbuch,** nach der neuen deutsch Rechtschreibung von Dr. Heinrich Klenz. Nr. 200.
— **Deutsches,** v. Dr. Ferd. Detter, Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64.

**Zeichenschule** von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 17 Tafeln in Ton-, Farben- und Golddruck u. 135 Voll- und Textbildern. Nr. 39.

**Zeichnen, Geometrisches,** von H. Becker, Architekt und Lehrer an d. Baugewerkschule in Magdeburg, neu bearb. v. Prof. J. Vonderlinn, diplom. und staatl. gepr. Ingenieur in Breslau. Mit 290 Fig. und 23 Tafeln im Text. Nr. 58.

**Zuckerindustrie, Die,** von Dr. ing. Ernst Leher, Assistent am Chemischen Institut der Universität Bonn. Mit 11 Fig. Nr. 253.

S
die,
dürf
durc

G

V
1 El
vo
in
2 El
W
M
3 Eb
me
Ha
4 El
F.
5 Ni
to
Ke
Gl
He
M
6 Al
ta
Pr
7 El
Pr
bu
8 Ar
vo
in
9 Ar
I.
Pr
St
0 Di
D
M. 5.—. | Straßburg. M. 8.50.

# Sammlung Schubert.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.